



TESIS DOCTORAL

**UTILIZACIÓN DE LA
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA
PARA EL ESTUDIO DE
CATALIZADORES
HETEROGÉNEOS**

ELENA MARÍA JIMÉNEZ BARRERA


SEPTIEMBRE 2017

UTILIZACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA PARA EL ESTUDIO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

ELENA MARÍA JIMÉNEZ BARRERA

Memoria de investigación presentada ante la Universidad de
Sevilla para optar al título de Doctor con Mención
Internacional de Ciencia y Tecnología de Nuevos Materiales.

Sevilla, Septiembre de 2017

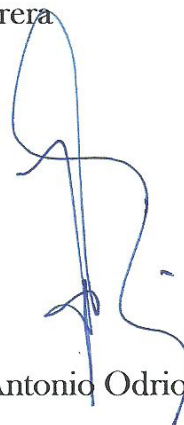


Elena M^a Jiménez Barrera

Directores:



Dra. Francisca Romero Sarria



Dr. Jose Antonio Odriozola Gordón

AGRADECIMIENTOS

Mario Benedetti escribió:

No te rindas, aún estás a tiempo
De alcanzar y comenzar de nuevo,
Aceptar tus sombras,
Enterrar tus miedos,
Liberar el lastre,
Retomar el vuelo.
No te rindas que la vida es eso,
Continuar el viaje,
Perseguir tus sueños,
Destruir el tiempo,
Correr los escombros,
Y destapar el cielo.
No te rindas, por favor no cedas,
Aunque el frío queme,
Aunque el miedo muerda,
Aunque el sol se esconda,
Y se calle el viento,
Aún hay fuego en tu alma
Aún hay vida en tus sueños.
Porque la vida es tuya y tuyo también el deseo

Porque lo has querido y porque te quiero
Porque existe el vino y el amor, es cierto.
Porque no hay heridas que no cure el tiempo.

Abrir las puertas,
Quitar los cerrojos,
Abandonar las murallas que te protegieron,
Vivir la vida y aceptar el reto,
Recuperar la risa,
Ensayar un canto,
Bajar la guardia y extender las manos
Desplegar las alas
E intentar de nuevo,
Celebrar la vida y retomar los cielos.
No te rindas, por favor no cedas,
Aunque el frío queme,
Aunque el miedo muerda,
Aunque el sol se ponga y se calle el viento,
Aún hay fuego en tu alma,
Aún hay vida en tus sueños
Porque cada día es un comienzo nuevo,
Porque esta es la hora y el mejor momento.
Porque no estás solo, porque yo te quiero.

Hace ya varios años escuché este poema recitado en la graduación de mi amiga María y muchos de sus versos se me quedaron grabados en la memoria, y cada vez que por algún motivo pienso en tirar la toalla, en dejar de soñar, esos versos se me repiten en la cabeza:

NO TE RINDAS, POR FAVOR NO CEDAS...

Y eso he hecho, luchar hasta el final, para conseguir este SUEÑO (lleno de espinas) que tengo desde que descubrí que me apasionaba la química.

Y no puedo evitar acordarme de todos los que de algún modo han contribuido a que este sueño llegue a realizarse. Empezando por orden de tiempo, me viene a la cabeza mi profe de química del colegio, Agustina, nunca olvidaré ese día que me preguntó qué quería ser de mayor, por aquel entonces tendría unos 14-15 años, y me dijo: "Vales para esto", y a partir de ese momento no tuve dudas.

Los años de carrera se tornaron interminables...demasiadas piedras en el camino que me hicieron pensar en tirar la toalla muchas veces...pero entonces pensaba: ¿qué otra cosa me gusta? ¿En qué me veo trabajando? Y sólo me imaginaba con una bata blanca intentando descubrir algo importante. Y en medio de esos duros años, un día coincidí con la profesora Dolores Alcalá. Ese no era el autobús que tomaba a diario para ir a la facultad, pero ese día el destino me puso allí. Ella había sido profesora mía el año anterior y nos pusimos a hablar. Pocos días antes un profesor nos había comentado la posibilidad de ser alumno interno de un departamento, y le pregunté si sabía cómo iba eso. Inmediatamente ella me ofreció la posibilidad de unirme a su grupo, y ¡la idea me encantó! Poco tiempo después conocí a Concepción Real. Junto a ambas he avanzado mucho en este arduo mundo y gracias a ellas he conseguido mucho de lo poco que hasta ahora llevo. Los años que trabajé con ellas me sirvieron para coger seguridad y confianza en el laboratorio (aunque reconozco haberla perdido en ocasiones) y esa oportunidad hizo que continuase soñando en conseguir mi objetivo. Aunque ya os lo he dicho muchas veces, Loli y Concha de nuevo GRACIAS por todo, en lo laboral pero también en lo personal.

Es irónico ver cómo la gente se cruza en tu camino. Junto a Loli, en aquella asignatura estaba otra profesora, Francisca Romero. Varios años después necesité hablar con ella, había conseguido una beca para irme a Francia y ella tenía buenos contactos allí. Más que contactos, ella tiene allí buenos amigos, que me acogieron durante mi estancia. Merci beaucoup aux professeurs Marco Daturi, le incroyable Philippe, le sympa Olivier, la jolie Laethia (merci pour m'ouvrir ta maison y me montrer ta famille) et surtout à Sebastien, il a été très généreux avec moi, merci pour ta patience et pour tout ce que j'ai appris merci à toi! Et je ne peux pas oublier à mon amie Ingrid, je ne sais pas que j'avais fait ces moments dans les quels le français ça me tourné impossible. Je te désire tout le meilleur.

Sin duda esa estancia ha hecho que hoy esté aquí escribiendo este "libro". Con esta escritura se culmina el cumplimiento del que creo ha sido mi mayor sueño, quizás porque nunca lo creí posible (yo y mi negatividad). Aunque tengo que ser sincera, jamás imaginé esté camino de obstáculos para poder llegar al final. Pero si algo me han enseñado es que hay que saber ser agradecido y al final quedarte solo con los buenos momentos. Comenzando por el jefe Jose Antonio, GRACIAS por confiar en mí, por unirme a tu grupo, porque aquí he aprendido muchísimo, porque sin saberlo has cumplido mi sueño. Paquí, tengo que darte las gracias por muchas cosas, por aquella conversación, por confiar en mí a pesar de todo y hacer que no abandonase, por todo lo que he aprendido de ti, por tu ilusión sobre el infrarrojo y sobre todo el trabajo y las cosillas que íbamos descubriendo, porque sin saberlo esa ilusión me la has transmitido en muchos momentos y me ha servido como motor para querer seguir hasta el final. Espero que ambos estéis satisfechos de mi trabajo. Y el tercer vértice de este triángulo, sobre el que me permito la libertad de expresar que sin él este barco no llegaría a puerto, Miguel Ángel, gracias por todo, porque sin ser mi director has sido alguien imprescindible e importante para mí. Gracias por aquella conversación, por tu confianza y tus palabras de ánimo siempre, y porque estas siempre aquí para resolver cualquier duda y ayudar en todo.

A Marcela, gracias por escucharme y animarme cuando necesité de ti. Te deseo todo lo mejor junto a Víctor y la pequeña Raquel. Seguimos en contacto. Oscar, en mi opinión parte necesaria en este grupo. Me ha encantado conocerte, y siempre te he visto como un ejemplo

a seguir en el trabajo. Te deseo todo lo mejor y estoy segura de que al final tu trabajo tendrá su recompensa.

Y aunque no hayan formado parte de este grupo propiamente dicho, mi mayor cariño aquí va para esos “niños” que pasaron por el laboratorio y que me demostraron que la madurez no depende de edades. GRACIAS con mayúsculas a María, Alba, Marta, Mery, Sergio y Pablo, seguid siendo como sois. Os deseo todo lo mejor y que pronto encontréis vuestro sitio haya donde queráis que esté. Mis compis de mesa por aquellas geniales conversaciones hablando de “hombres”, un tema tan recurrente, que nos hacía reír a carcajadas. A mi discípula María, espero que haya sabido enseñarte algo de lo poquito que sé, te aseguro que yo también he aprendido mucho de ti, aquí tienes una amiga para siempre. Alba, gran organizadora de casas rurales, no sabes cuanto me alegro que al final lo hayas conseguido. A Marta por esas no pocas conversaciones sobre cualquier tema, creo que ambas supimos desde el primer momento que nos llevaríamos bien; suerte en el camino que elijas. A Pablo por todas esas veces que me esperó para que no comiese sola, vales mucho. A Jesús y Sergio, gracias porque una parte de vuestro trabajo queda también aquí reflejado. Y no puedo olvidarme de “mi vecino” César, gracias por arrancarme siempre una sonrisa y hacer más llevaderos mis días, y de Alma, gracias por tu ayuda en estos últimos momentos, siempre dispuesta.

A todos los compañeros: Rafa (me ha gustado coincidir de nuevo contigo, espero que consigas todo aquello que te propongas), Sara, Marta, Maribel, Svet, Luis, Cristina, Nuria y Vicky, suerte en vuestros caminos.

Y casi al final de todo esto llegó mi segunda aventura francesita: Strasbourg. Merci n'est pas assez pour dire à Anne-Cécile Roger et son groupe. Merci à toi pour me recevoir pendant mon stage, parce que j'ai appris beaucoup et aussi dans le cadre personnel tu es toujours prêt à aider. À nouveau Sébastien Thomas, merci pour ton aide dans la distance pour trouver mon logement, toujours si gentil. Et Ksenia avec un sourire chaque jour. Et finalement à mes camarades: Lucia, Rolando, Quinquin et Quian thanks so much to help me the first days with the system, Audrey et le fort Valentin, merci pour m'aider les plusieurs fois que j'ai eu problèmes avec mon manip, toujours disponible.

Finalmente no quiero dejar pasar esta ocasión sin dar las gracias a aquellos profesionales cuyo trabajo también queda aquí recogido. A Cristina Gallardo por su simpatía siempre. A M^a Carmen Jiménez por ese cariño con el que te trata y porque he aprendido mucho sobre el SEM gracias a ella. A Jose Mari Martínez por su trabajo en DRX. A Alberto Ortega de FRX (CITIUS) por su disponibilidad siempre a enseñar y a intentar ayudarte cuando las cosas no salen como deberían. A los informáticos Rocío Bejines y Juanjo por ayudarme no pocas veces en mis conflictos con todo lo relacionado con la informática. Y Marina Gómez siempre dispuesta a ayudar con una sonrisa.

Y porque en la vida no eres nadie sin la gente que de veras te quiere, con la que compartes tu día a día, o aquella que te escucha y ayuda a levantarte cuando lo necesitas, aquella que se alegra cuando consigues tus metas, quiero aprovechar estos folios para acordarme de muchos de ellos.

Empezando por la persona que creo más orgullosa estará de verme en esta etapa final, mi Antonia, mi rubia. Aunque a veces te creas que “por tu culpa” hemos sufrido mucho, estás equivocada. Es la vida la que nos pone pruebas y nos hace sufrir, pero juntas hemos podido superarlas todas (que no han sido pocas) y seguiremos haciéndolo las 3. Nos has enseñado mucho, siempre inculcándonos a seguir estudiando (oportunidad que tu no tuviste) para labrarnos un futuro. Aquí me tienes.

Mi peque, esa que constantemente me hace preguntas “científicas” sobre el “por qué” de todo, como si su hermana mayor supiese la respuesta a todas ellas “Ele, ¿pero esto por qué es? A ver...explícamelo”. Y en cuyos ojos veo reflejada cierta admiración cuando algunas veces puedo darle respuesta a eso que le desconcierta. Sé que estarás super orgullosa de tu hermana mayor, siempre lo has estado cuando he conseguido algo, al igual que yo lo estoy de ti.

No puedo dejar de mencionar a mi tío Carlos, ¿cuantas veces me habrá pedido que a ver si descubro algún nuevo material con unas determinadas propiedades para hacer prótesis mejores? Jaja De sobra sé que él y mi tía Rocío estarán para compartir con “su niña” este momento, orgullosos como si de uno de sus hijos se tratase. Os quiero. Y a ti

Memi, gracias porque estás siempre ahí, y no olvido que tú has cumplido algunos de mis sueños. Por supuesto que sé que el resto de la Familia Barrera compartirá este logro conmigo, Gracias por ser como sois cada uno de vosotros, a mis tías porque sois las mejores y un gran ejemplo para los 19 prim@s y los tropecientos que vienen detrás. María te quiero. Estáis todos invitados a la fiesta que pienso organizar para celebrarlo, y ¡pienso pasar lista!

A mis amigas, a las que puedo ver cada semana y a las que por circunstancias la vida nos ha ido “alejando”. Ro, sin duda contigo cobra sentido eso de que la amistad no sabe de distancias, quizás no hablábamos todos los días, pero cada vez que algo me perturbaba seguía teniendo la necesidad de hablarlo contigo, sólo para que me escucharas.

Y no puedo dejar de darle las gracias a mis dos nuevas compañeras de los últimos años, quizás las que más me han tenido que aguantar durante días, semanas, meses...una y otra vez las mismas conversaciones, siempre acompañadas de cualquier buena excusa: un café, una botella de vino, una cenita, unas “partidas de cartas” con las que intentar resolver nuestro futuro...Ali y Laura, ¡¡GRACIAS!! Estoy segura que la vida aun nos depara muuuchas sorpresas y aquí estaremos para celebrarlas juntas! Y quien sabe si algún día podremos ir juntas a una gala de esas para la que Laura tanto desea para hacerme mi vestido...

No te rindas que la vida es eso,

Continuar el viaje,

Perseguir tus sueños.

ÍNDICE GENERAL:

	<u>Página:</u>
RESUMEN	1
LISTADO DE FIGURAS	5
LISTADO DE TABLAS	21
LISTADO DE ESQUEMAS	23
LISTADO DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	24
INTRODUCCIÓN GÉNÉRAL	25
A) L'APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A LA CATALYSE HETEROGENE.....	29
B) LE CO COMME MOLECULE SONDE POUR L'ÉTUDE DES CATALYSEURS DE RU	35
C) LE CO COMME MOLECULES SONDE POUR L'ÉTUDE DES CATALYSEURS DE Pt ET Cu	40
D) L'ALUMINE COMME SUPPORT	41
E) BIBLIOGRAPHIE INTRODUCTION GENERAL	50
TÉCNICAS INSTRUMENTALES	55
A) ANÁLISIS QUÍMICO: MICROFLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	59
B) ANÁLISIS ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	60
C) ANÁLISIS TEXTURAL: FISISORCIÓN DE N ₂	61
D) REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	63
E) ANÁLISIS MORFOLÓGICO: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.....	64

F) ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS Sonda seguida por espectroscopía infrarroja.....	65
G) EQUIPO OPERANDO DRIFTS-MS.....	68
H) EQUIPO DE REACCIÓN USADO EN LA SÍNTESIS DE FT.....	71

BLOQUE I: ESTUDIO DE UN CATALIZADOR MODELO Ru/Al₂O₃ PARA LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH

Capítulo 1: INTRODUCCION GENERAL SOBRE EL PROCESO DE FT

1.1. ORIGEN DEL PROCESO DE FT.....	86
1.2. FUNDAMENTOS DEL PROCESO DE FISCHER-TROPCH.....	89
1.3. CATALIZADORES EMPLEADOS.....	95
1.4. INFLUENCIA DE VARIABLES.....	98
1.5. BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 1.....	104

Capítulo 2: SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Y ALÚMINAS SINTETIZADAS

2.1. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR MODELO.....	112
2.2. SÍNTESIS DE ALÚMINAS CON DISTINTA POROSIDAD.....	113
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES 5%Ru/Al ₂ O ₃ CON ALÚMINA COMERCIAL.....	115
2.4. CARACTERIZACIÓN DE ALÚMINAS SINTETIZADAS.....	124
2.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES 5%RU/AL ₂ O ₃ CON ALÚMINA SINTETIZADA.....	127

2.6.	BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 2.....	138
------	------------------------------	-----

Capítulo 3: ADSORCION DE MOLÉCULAS SEGUIDA POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

3.1.	CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE.....	146
3.2.	EFFECTO DEL HIDRÓGENO.....	170
3.3.	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.....	185
3.4.	ESTUDIOS DE ADSORCION A LA TEMPERATURA DE REACCIÓN.....	196
3.5.	EFFECTOS DE LA IPRESENCIA DE AGUA.....	207
3.6.	CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.....	218
3.7.	BIBLIOGRAFÍA CAPITULO 3.....	222

Capítulo 4: ACTIVIDAD CATALÍTICA Y ESTUDIOS OPERANDO DRIFTS/MS

4.1.	ENSAYOS DE ACTIVIDAD EN UN REACTOR DE FT CONVENCIONAL.....	232
4.2.	ESTUDIOS OPERANDO DRIFTS/MS A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.....	251
4.3.	INFLUENCIA DE LA PRESIÓN.....	272
4.4.	CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.....	278
4.5.	BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 4.....	282

BOQUE 2: ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Pt, Cu Y Cu/Pt-Al₂O₃ PARA LA OXIDACION PREFERENCIAL DE MONOXIDO DE CARBONO (PROX)

Capítulo 1: INTRODUCCION GENERAL SOBRE LA REACCIÓN DE PROX

1.1.	FUNDAMENTOS DE LA REACCIÓN DE PROX.....	291
1.2.	MARCO ENERGÉTICO.....	291
1.3.	NECESIDAD DE LA REACCIÓN DE PROX.....	292
1.4.	CATALIZADORES PARA PROX.....	295
1.5.	BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 1.....	298

Capítulo 2: SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.1.	SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES.....	307
2.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	309
2.3.	BIBLIOGRAFÍA CAPITULO 3.....	316

Capítulo 3: CARACTERIZACIÓN POR FTIR

3.1.	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO UTILIZADA EN LA SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES Pt/AL ₂ O ₃	322
3.2.	INFLUENCIA DEL MÉTODO DE ACTIVACIÓN	325
3.3.	INFLUENCIA DEL MÉTODO DE REDUCCIÓN SOBRE LA ADSORCIÓN DE CO	346
3.4.	CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.....	355
3.5.	BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 3.....	357

RESUMEN

Nuestra sociedad avanza incontrolablemente, tan rápido, que los recursos que nos brinda la naturaleza resultan en ocasiones insuficiente para dar cabida a tan alta demanda. En términos energéticos, que es lo que nos ocupa en este caso, la naturaleza nos proporciona diversas fuentes de las que extraer energía. El petróleo es actualmente la principal fuente energética, de él se extraen productos tan diversos como gasolina y diésel, o productos derivados como los plásticos. Pero desde hace ya algunas décadas, estamos escuchando que las bolsa petrolíferas se están agotando, y que este “oro líquido” tiene los años contados, o eso dicen. Pero sobre todo, y más importante, el empleo de esta fuente energética lleva asociado un alarmante aumento de la contaminación. Los gobiernos empezaron a tomar parte en este asunto, y en 1997 con la firma del “Protocolo de Kioto” en el convenio marco de Las Naciones Unidas, se establecieron diversas medidas con las que los países firmantes se comprometían a reducir progresivamente sus niveles de contaminación.

Es por ello que se recurrió a la búsqueda de nuevas fuentes de energía que pudiesen sustituir, al menos en parte, el excesivo abuso que se hace del petróleo. En este sentido pronto aparecieron alternativas naturales como la energía eólica, la energía solar o la energía hidráulica, en las que se aprovecha la propia naturaleza para producir energía. Éstas se desarrollaron rápidamente ya que resultan ser muy prometedoras, y se han implantado en multitud de países, incluido el nuestro. A nadie le sorprende ya ver campos repletos de placas solares o de molinos eólicos. Sin embargo, estas fuentes de energía requieren una gran inversión inicial, lo cual implica un riesgo que no siempre puede ser asumido por las empresas. En este sentido, algunos gobiernos han incentivado el uso de estas fuentes de energías renovables con ayudas económicas, pero estas ayudas no siempre han sido suficientes.

La tesis que aquí se presenta está enmarcada dentro de la incesante búsqueda de fuentes de energía alternativas al uso del petróleo. La comunidad científica continúa investigando, encontrándose diferentes opciones encima de la mesa. En este caso, vamos a

estudiar dos vías. Por un lado, se muestra un amplio estudio sobre el conocido proceso de síntesis de hidrocarburos mediante el denominado proceso de Fischer-Tropsch. Este método, descubierto en 1925, es considerado hoy como una importante promesa para obtener gasolina y diésel (además de otros compuestos de valor añadido), de manera que algún día pueda reemplazar al petróleo. Es más, existen diversas plantas repartidas por el planeta, que producen hidrocarburos en base a este proceso. Pero, nuevamente, los inconvenientes del mismo residen en aspectos económicos. A lo largo de los años, el proceso de FT ha sido viable en los periodos en los que el precio del petróleo ha sido abusivamente alto, mientras que cuando el precio alcanza niveles “normales” dicho proceso no resulta económicamente rentable. Es por ello que se necesita seguir investigando. La solución radica en optimizar al máximo el proceso, de manera que los costes se reduzcan, y así hacer que el sistema sea rentable.

En este sentido se han realizado diversos estudios sobre catalizadores de rutenio sobre alúmina. Se ha visto que el papel del soporte es muy importante en esta reacción. Por un lado se ha estudiado la influencia de los grupos hidroxilos de la alúmina en la concentración y la naturaleza de las especies formadas en superficie tras la adsorción de CO; y sumamente importante, se ha puesto de manifiesto cómo repercute la porosidad del soporte en la distribución de productos formados, de manera que a mayor superficie específica y mayor tamaño de poro, mayor concentración de hidrocarburos de alto peso molecular. También se ha evidenciado el papel que desempeña el agua en FT, de forma que la incorporación de pequeñas cantidades de la misma resulta beneficiosa para el proceso, ya que provoca la gasificación de los restos de carbono de la superficie, “limpiando” la misma para favorecer la adsorción de nuevas moléculas de CO. Pero también se ha comprobado que si el agua se encuentra en grandes cantidades repercute negativamente en la propia adsorción del CO, de manera que incluso en fase vapor ($T^a > 100^{\circ}\text{C}$), impide la interacción del mismo con los sitios metálicos. El agua, por tanto, influye también en la difusión de reactivos hacia el interior de los poros.

La segunda opción que se estudia en esta tesis, como fuente alternativa al petróleo, está relacionada con el estudio del hidrógeno como fuente de energía. Parece que el hidrógeno es la fuente más prometedora del futuro, y esto hace que se esté investigando

mucho al respecto. Pero presenta un importante inconveniente, y es que el hidrógeno no se encuentra en la naturaleza, sino que ha de ser producido por el hombre. Para ello se utilizan procedimientos como el reformado con vapor de agua, el reformado seco o la oxidación parcial de gas natural. El problema está en que en estos procesos no solo se produce hidrógeno, sino que en la corriente gaseosa además se encuentran CO_2 , CO y H_2O , entre otros. De todos ellos el CO es el que más problemas presenta, y más difícil es su eliminación. El monóxido de carbono es un veneno para el ánodo de platino de las pilas de combustible, especialmente las denominadas celdas de intercambio protónico (PEMFC), y es por ello que es necesaria su eliminación. Así surgen los conocidos como “procesos de purificación de las corrientes de hidrógeno”, que engloba la denominada “Water gas shift” (WGS) y la “Oxidación preferencial de CO ” (PROX). La primera reacción consigue reducir los niveles de CO hasta el 1% aproximadamente, lo cual resulta insuficiente, y por ello es necesaria la reacción de PROX, que puede reducir hasta concentraciones de 10 ppm. Relacionado con este segundo proceso de limpieza de las corrientes de H_2 es el trabajo que aquí se va a desarrollar, en el segundo bloque de esta tesis.

Haciendo uso de la espectroscopía infrarroja, se han estudiado catalizadores de Pt, Cu y Cu/Pt destinados a catalizar la reacción de PROX, concretamente se han estudiado aspectos destinados a optimizar dichos catalizadores, para aumentar así la eficacia de la reacción. Uno de los aspectos estudiados es la incorporación de un agente orgánico dispersante. Sobre un catalizador monometálico de platino, se ha realizado un estudio para determinar la concentración óptima del mismo, en términos de máxima adsorción de moléculas de CO , encontrándose que una relación equimolecular Ácido acético: Platino es la que conduce a una mayor concentración de carbonilos en superficie.

Un segundo aspecto estudiado es la influencia del método de reducción previo al que se somete cualquier catalizador antes de la propia reacción de PROX, con el cual se pretenden eliminar de la superficie especies como CO_2 , H_2O o restos procedentes de la síntesis de los catalizadores. A través de la posterior adsorción de CO como molécula sonda, se ha estudiado el estado de la superficie tras diferentes métodos de activación. Este estudio se ha realizado sobre catalizadores monometálicos de Pt y Cu, y sobre un catalizador bimetalico de Cu/Pt. De los métodos estudiados, se ha determinado que la

eficiencia del método depende de la naturaleza del metal empleado. Aún así, el método que implica una reducción en hidrógeno a 200°C durante 45 min y una subida posterior de la temperatura a 300°C en vacío secundario donde se mantiene 1 h, ha resultado eficaz en todos los casos. Además, se ha estudiado cómo influye la incorporación de cobre al catalizador de platino, observándose una modificación de los sitios de adsorción de CO, así como un aumento de la concentración de carbonilos en superficie.

LISTADO DE FIGURAS:

INTRODUCTION GÉNÉRALE:

Figure 1. Le spectre électromagnétique.

Figure 2. Types de vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et vibrations de déformation (rotation, balancement, cisaillement et torsion).

Figure 3. Classification des types des liens et situation selon ses fréquences caractéristiques dans la région du spectre moyenne.

Figure 4. Diagramme des orbitales moléculaires de la molécule de monoxyde de carbone.

Figure 5. Représentation de l'interaction d'une molécule du CO avec la surface d'un catalyseur.

Figure 6. Représentations des possibles interactions multiples des molécules du CO avec la surface d'un catalyseur.

Figure 7. Représentation d'un gem-dicarbonyl sur une particule de ruthénium supporté sur alumine et équation pour la détermination de l'angle entre les deux molécules du CO à partir des intensités des bands associées.

Figure 8. Possibles configurations des groupes hydroxyles superficiels que on peut trouver sur la surface de l'alumina après un traitement thermique au-dessous 670°C, par le modèle de Peri. Dans la table à la droite on peut voir les fréquences attribué pour chaque configuration.

Figure 9. Représentation des trois configurations des OH possibles par le modèle de Tsyganenko en fonction de la coordination du groupe OH.

Figure 10. Représentation des cinq possibles configurations des OH par le modèle de Knözinger sur la surface des spinelles des aluminas (symbologie utilisée : les cercles représente des OH, ▲ y □ représente les configurations tétraédriques y octaédriques des

atomes d' aluminium, α représente la charge net sur le group OH et U la fréquence de vibration correspondant).

Figure 11. Structures possibles des OH accord aux modèles de Della Gata et Busca. (Symbologie utilisée : □ des postes vacantes cationique et U est la fréquence de vibration correspondant).

TECNICAS INSTRUMENTALES DE CARACTERIZACION :

Figura 1. Visualización de los tamaños de poros que pueden existir en un material poroso.

Figura 2. Tipos de isothermas de adsorción de nitrógeno según la clasificación de la IUPAC. Adaptado de Thommes y col. App.Chem. (2015).

Figura 3. Clasificación de los ciclos de histéresis según la IUPAC. Adaptado de Thommes y col. App.Chem. (2015).

Figura 4. Sistema de IR-FTIR in situ acoplado a un sistema de alto vacío para la adsorción de moléculas sonda.

Figura 5. Exterior de la celda DRIFTS utilizada en el sistema de espectroscopía en continuo.

Figura 6. Sistema operando DRIFTS-MS.

Figura 7. Esquema del sistema de trabajo a alta presión para la medida de la actividad catalítica en FT.

Figura 8. Sistema acoplado al reactor tubular para la entrada de agua vapor a la corriente gaseosa de reacción.

Figura 9. Etapas del proceso de estudio de reacción de los catalizadores rutenio/alúmina en un reactor de Fischer-Tropsch.

Figura 10. Cromatograma de la columna C donde pueden apreciarse los picos y los tiempos de retención característicos para los distintos hidrocarburos identificados en la fracción gaseosa de cada una de las experiencias.

Figura 11. Cromatograma del análisis de la fase acuosa de la experiencia 4 (0% H_2O).

BLOQUE I

Figura 1.1. Fotografías de Franz Fischer (izquierda) y Hans Tropsch (derecha) descubridores del proceso de producción de hidrocarburos a partir de gas de síntesis que lleva su nombre.

Figura 1. 2. Evolución del número de publicaciones sobre Fischer-tropsch por año desde su descubrimiento. Fuente Web of Science.

Figura 1.3. Distribución de productos ideal según el modelo de Anderson-Schulz-Flory para el proceso de síntesis de hidrocarburos de FT.

Figura 2.1. Isotherma de adsorción/desorción de N_2 a -196°C para un catalizador 5%Ru/ Al_2O_3 calcinado a $400^\circ\text{C}/2\text{h}$ (negro), $400^\circ\text{C}/3\text{h}$ (rojo) y $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ (azul).

Figura 2.2. Distribución del tamaño de poro obtenida a partir de la aplicación del método BJH para el catalizador 5%Ru/ Al_2O_3 calcinado a $400^\circ\text{C}/2\text{h}$ (negro), $400^\circ\text{C}/3\text{h}$ (rojo) y $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ (azul).

Figura 2.3. Difractogramas correspondientes a un catalizador 5%Ru/ Al_2O_3 calcinado a $400^\circ\text{C}/2\text{h}$ (negro), $400^\circ\text{C}/3\text{h}$ (rojo) y $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ (azul) y a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (verde).

Figura 2.4. Difractograma de DRX en temperatura del catalizador 5%Ru/ Al_2O_3 calcinado a $400^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Figura 2.5. Perfil de TPR para un catalizador 5%Ru/ Al_2O_3 calcinado a $400^\circ\text{C}/2\text{h}$ (negro), $400^\circ\text{C}/3\text{h}$ (rojo) y $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ (azul).

Figura 2.6. Fotografías microscopio SEM para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ calcinado a 400°C/2h.

Figura 2.7. Fotografías microscopio SEM para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ calcinado a 400°C/3h.

Figura 2.8. Fotografías microscopio SEM para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ calcinado a 500°C/2h.

Figura 2.9. Isotermas de adsorción de N₂ a -196°C para las distintas alúminas sintetizadas. A) Al₂O₃-HCl 300°C/5h (negro), Al₂O₃-HCl 500°C/5h (rojo), B) Al₂O₃-H₂O 300°C/5h (azul), Al₂O₃-H₂O 500°C/5h (verde), C) Al₂O₃-NH₃ 300°C/5h (rosa), Al₂O₃-NH₃ 500°C/5h (verde caqui) y D) Al₂O₃-600°C/6h (rosa claro) y E) Al₂O₃-PEGx2 550°C/3h (gris), Al₂O₃-PEGx2 800°C/3h (naranja).

Figura 2.10. Distribución del tamaño de poro para los distintos catalizadores 5%Ru/Al₂O₃ con alúminas sintetizadas. A) 5%Ru/Al₂O₃-HCl 300°C/5h (negro), 5%Ru/Al₂O₃-HCl 500°C/5h (rojo), 5%Ru/Al₂O₃-H₂O 300°C/5h (azul), 5%Ru/Al₂O₃-H₂O 500°C/5h (verde), 5%Ru/Al₂O₃-NH₃ 300°C/5h (rosa), 5%Ru/Al₂O₃-NH₃ 500°C/5h (verde caqui) y B) 5%Ru/Al₂O₃-600°C/6h (rosa claro), 5%Ru/Al₂O₃-PEGx2 550°C/3h (gris) y 5%Ru/Al₂O₃-PEGx2 800°C/3h (naranja).

Figura 2.11. Difractogramas correspondientes a un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ con alúminas sintetizadas. A) 5%Ru/Al₂O₃-HCl 300°C/5h (negro), 5%Ru/Al₂O₃-HCl 500°C/5h (rojo), 5%Ru/Al₂O₃-H₂O 300°C/5h (azul), 5%Ru/Al₂O₃-H₂O 500°C/5h (verde), 5%Ru/Al₂O₃-NH₃ 300°C/5h (rosa), 5%Ru/Al₂O₃-NH₃ 500°C/5h (verde caqui) y B) 5%Ru/Al₂O₃-600°C/6h (rosa claro), 5%Ru/Al₂O₃-PEGx2 550°C/3h (gris) y 5%Ru/Al₂O₃-PEGx2 800°C/3h (naranja).

Figura 2.12. Perfil de TPR de los catalizadores 5%Ru/Al₂O₃ con alúminas sintetizadas. A) 5%Ru/Al₂O₃-HCl 300°C/5h (negro), 5%Ru/Al₂O₃-HCl 500°C/5h (rojo), 5%Ru/Al₂O₃-H₂O 300°C/5h (azul), 5%Ru/Al₂O₃-H₂O 500°C/5h (verde), 5%Ru/Al₂O₃-NH₃ 300°C/5h (rosa), 5%Ru/Al₂O₃-NH₃ 500°C/5h (verde caqui) y B) 5%Ru/Al₂O₃-600°C/6h (rosa claro), 5%Ru/Al₂O₃-PEGx2 550°C/3h (gris) y 5%Ru/Al₂O₃-PEGx2 800°C/3h (naranja).

Figura 2.13. Fotografías microscopio SEM para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ cuya alúmina ha sido sintetizada a través de isopropóxido de aluminio en medio ácido, calcinado a 300°C/5h (A y B) y 500°C/5h (C y D).

Figura 2.14. Fotografías microscopio SEM para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ cuya alúmina ha sido sintetizada a través de isopropóxido de aluminio en agua, calcinado a 300°C/5h (A) y 500°C/5h (B y C).

Figura 2.15. Fotografías microscopio SEM para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ cuya alúmina ha sido sintetizada a través de isopropóxido de aluminio en medio básico, calcinado a 300°C/5h (A y B) y 500°C/5h (C).

Figura 2.16. Imágenes del microscopio SEM para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ cuya alúmina ha sido sintetizada a utilizando PEG como agente gelificante. Calcinación a 550°C/3h (A y B), calcinación a 800°C/ 3h (C y D).

Figura 2.17. Imágenes del microscopio SEM para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ con alúmina previamente calcinada a 600°C/ 6h antes de soportar el rutenio.

Figura 3.1. Región 3900-3000 cm⁻¹ de los espectros del catalizador activado con la superficie seca (rojo) y húmeda (negro).

Figura 3.2. Espectro correspondiente a la saturación con CO de un catalizador con superficie húmeda A) región 1800-1100 cm⁻¹ y B) 4000-300 cm⁻¹.

Figura 3.3. Espectros correspondientes a la saturación con CO₂ sobre alúmina con superficie húmeda A) región 1800-1100 cm⁻¹ y B) 4000-300 cm⁻¹.

Figura 3.4. Espectros de adsorción de CO a temperatura ambiente sobre una superficie húmeda de 5%Ru/Al₂O₃. Los espectros se corresponden con espectro tras la adsorción de CO de 0 (a), 0´15 (b), 0´44 (c), 1´23 (d), 2´39 (e), 3´91 (f), 5´53 (g) y 7´14 (h) micromoles de CO respectivamente.

Figura 3.5. Espectros correspondientes a la saturación con CO sobre el catalizador con superficie seca A) región 1800-1100 cm^{-1} y B) 4000-300 cm^{-1} .

Figura 3.6. Espectros correspondientes a la saturación con CO_2 sobre el soporte con superficie seca A) región 1800-1100 cm^{-1} y B) 4000-300 cm^{-1} .

Figura 3.7. Espectros de adsorción de CO a temperatura ambiente sobre una superficie seca de 5%Ru/ Al_2O_3 . Los espectros se corresponden tras la adsorción de 0 (a), 0'15 (b), 0'44 (c), 1'23 (d), 2'39 (e), 3'91 (f) 5'53 (g) y 7'14 (h) micromoles de CO respectivamente.

Figura 3.8. A) Representación de la evolución de la altura de la banda a 3016 cm^{-1} durante el proceso de hidrogenación para una superficie húmeda (negro) y seca (rojo). B) Evolución de los espectros de la fase gas durante el proceso de hidrogenación en la superficie seca para mostrar la formación de metano.

Figura 3.9. A) Evolución de la región de carbonilos (2300-1900 cm^{-1}) tras un segundo ciclo de adsorciones sucesivas de CO sobre una superficie húmeda. B) Espectros tras una primera adsorción de 7 μmoles de CO a RT (azul) y tras una segunda adsorción (rosa).

Figura 3.10. A) Evolución de la región de carbonilos (2300-1900 cm^{-1}) tras un segundo ciclo de adsorciones sucesivas de CO sobre una superficie seca. B) Espectros tras una primera adsorción de 7 μmoles de CO (verde) y tras una segunda adsorción (morado) sobre un catalizador Ru/ Al_2O_3 con superficie seca.

Figura 3.11. Histogramas obtenidos por microscopía electrónica de transmisión para una pastilla activada (A); una pastilla activada, enfriada rápidamente (superficie húmeda) y posteriormente saturada con CO (B); y una tercera pastilla activada, enfriada lentamente (superficie seca) y saturada con CO (C).

Figura 3.12. Adsorción H_2/CO en relación 3:1. A) Espectros de la región de carbonilos a temperatura ambiente tras introducir primero el CO (marrón) y después el H_2 (rosa) y B) evolución de los espectros a 150°C, manteniendo la temperatura durante 2h 30min.

Figura 3.13. Adsorción H_2/CO en relación 3:1. Región entre $1800-1200\text{ cm}^{-1}$. Espectro a temperatura ambiente tras introducir primero el CO (marrón) y después el H_2 (rosa) y evolución de los espectros a 150°C , manteniendo la temperatura durante 2h 30min.

Figura 3.14. . Adsorción H_2/CO en relación 3:1 A) Espectros de la región de carbonilos a temperatura ambiente tras introducir primero el hidrógeno (morado) y después el CO (marrón) y B) evolución de los espectros a 150°C , manteniendo la temperatura durante 2h 30min.

Figura 3.15. Adsorción H_2/CO en relación 3:1. Región entre $1800-1300\text{ cm}^{-1}$. Espectro a temperatura ambiente tras introducir primero el hidrógeno (marrón) y después el CO (rosa) y evolución de los espectros a 150°C , manteniendo la temperatura durante 2h 30min.

Figura 3.16. Figura 3.16. Espectros normalizados tras 2h30min de experimento a 150°C de coadsorción H_2/CO 3:1 metiendo primero el hidrógeno (espectro negro) o introduciendo primero el CO (espectro rojo).

Figura 3.17. Evolución A) de la región de carbonilo ($2225-1900\text{cm}^{-1}$) y B) de la altura de la banda a 3016 cm^{-1} durante el experimento para ver la influencia de introducir el primer lugar el hidrógeno (negro) o el monóxido de carbono (rojo).

Figura 3.18. Espectros de superficie tras 2h 30min de adsorción H_2/CO con distintas relaciones 1 (rojo), 2 (verde) y 3 (azul). Región de carbonilos metálicos $2200-1900\text{ cm}^{-1}$ (A) y región de especies carbonáceas $1800-1300\text{ cm}^{-1}$ (B).

Figura 3.19. Evolución (A) de la región de carbonilo ($2225-1900\text{ cm}^{-1}$) y (B) de la altura de banda de metano (3016 cm^{-1}) durante el experimento para ver la influencia de la relación H_2/CO introducida: R=1 (negro), 2 (rojo) y 3 (azul).

Figura 3.20. Espectros diferencia correspondientes a una adsorción $H_2/CO= 1$ (azul), 2 (verde) y 3 (rosa) después de 2h30min a 150°C . A) Muestra la región de carbonilos metálicos ($2200-1800\text{cm}^{-1}$) y B) la región de especies carbonáceas ($1800-1300\text{ cm}^{-1}$).

Figura 3.21. Evolución A) del área normalizada comprendida entre 2200-1900 cm^{-1} y B) de la altura de banda normalizada a 3016 cm^{-1} en función de la relación $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ (azul), 2 (verde) y 3 (rosa) a 150°C, manteniendo la temperatura durante 2h30min.

Figura 3.22. Región de hidroxilos (espectros diferencia) para las relaciones $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ (azul), 2 (verde), y 3 (rosa).

Figura 3.23. A) Espectros normalizados de la región entre 2200- 1300 cm^{-1} y B) espectros diferencia normalizados de la región de O-H tras 2h 30 min de adsorción de $\text{H}_2/\text{CO}=3$ a 100°C (morado), 150°C (rojo) y 250°C (verde).

Figura 3.24. A) Evolución del área de la región 2200-1850 cm^{-1} y B) Representación de la altura de banda de metano 3016 cm^{-1} a diferentes temperaturas.

Figura 3.25. Evolución de las especies superficiales con el tiempo bajo una atmósfera de CO a 150°C. (A) Región espectral entre 2500-1200 cm^{-1} y (B) entre 4000-2800 cm^{-1} . Son espectros diferencia.

Figura 3.26. A) Región comprendida entre 1520 y 1320 cm^{-1} de los espectros tomados entre 16 y 73 minutos de adsorción de CO a 150°C. Se observa la transformación de los bicarbonatos B2 (banda 1476 cm^{-1}) en B1 (banda 1437 cm^{-1}) con el tiempo. B) Evolución de las bandas a 1430 cm^{-1} (U_{COO} simétrica de B1), 1480 cm^{-1} (U_{COO} simétrica de B2), 1590 cm^{-1} ($\text{U}_{\text{O-C-O}}$ asimétrica de formiatos) y 3540 cm^{-1} ($\text{U}_{\text{O-H}}$).

Figura 3.27. Representación de la variación del área de banda a 2143 cm^{-1} para CO gas (negro) y de la banda a 2350 cm^{-1} para CO₂ gas (rojo) respecto al tiempo tras la adsorción de CO a 150°C.

Figura 3.28. Evolución de las especies superficiales tras la adición de una presión equimolecular de H₂ en la celda, previa adsorción de CO durante 130min. Los espectros de a) a g) se corresponden con intervalos de tiempo comprendidos entre 0 y 38 min respectivamente.

Figura 3.29. Representación de la variación del área de banda a 2143cm^{-1} para CO gas (negro) y de la banda a 2350cm^{-1} para CO_2 gas (rojo) respecto al tiempo tras la adsorción de CO a 150°C .

Figura 3.30. Evolución de los espectros de adsorción de una mezcla equimolecular $\text{CO}+\text{H}_2$ a 150°C sobre un catalizador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. A) Región $2250\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ y B) $4000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$.

Figura 3.31. Evolución de las bandas a 1430 cm^{-1} (U_{COO} simétrica de B1), 1590 cm^{-1} ($\text{U}_{\text{O-C-O}}$ asimétrica de formiatos) y 3540 cm^{-1} ($\text{U}_{\text{O-H}}$).

Figura 3.32. Representación de la variación del área de banda a 2143 cm^{-1} para CO gas (negro) y de banda a 2350 cm^{-1} para CO_2 gas (rojo) respecto al tiempo tras la coadsorción $\text{CO}+\text{H}_2$ a 150°C .

Figura 3.33. Evolución de las especies superficiales tras la adición de una mezcla equimolecular de $\text{CO}+\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ a 150°C . Los espectros de a) a g) se corresponden con intervalos de tiempo comprendidos entre 0 y 130 min respectivamente.

Figura 3.34. Representación de la variación del área de banda a 2143cm^{-1} para CO gas (negro) y a 2350cm^{-1} para CO_2 gas (rojo) respecto al tiempo tras la coadsorción $\text{CO}+\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ a 150°C .

Figura 3.35. Representación del área de banda ($2150\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$) de carbonilo lineal sobre partículas de rutenio, normalizado respecto a la masa de pastilla, frente al tiempo. Adsorción de CO sobre $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 150°C durante 130min, posterior introducción de H_2 en la celda (rojo); Adsorción de una mezcla equimolecular $\text{CO}+\text{H}_2$ a 150°C (negro); adsorción de una mezcla equimolecular $\text{CO}+\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ a 150°C (azul).

Figura 3.36. A) Región espectral comprendida entre $3050\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ que recoge la zona de vibración de tensión C-H alifática para todos los experimentos: adsorción de CO durante 130min (verde), posterior adición de H_2 a la celda (rojo), adsorción de una mezcla equimolecular $\text{CO}+\text{H}_2$ (negro) y de una mezcla $\text{CO}+\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ (azul). B) Representación de la altura de la banda normalizada a 2926 cm^{-1} frente al tiempo de experimento.

Figura 3.37. Isoterma de adsorción de agua sobre un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ a temperatura ambiente.

Figura 3.38. Evolución de la región entre 2200-1100 cm⁻¹ durante el experimento. Espectros a temperatura ambiente después de saturar con agua e introducir CO (negro); evolución de los espectros al aumentar la temperatura (rojo); tras aplicar vacío en la celda e introducir una nueva presión de CO (rojo).

Figura 3.39. Variación de la banda a 1640 cm⁻¹ (δ_{OH}) y de la región de carbonilos en el tiempo durante todo el experimento descrito.

Figura 3.40. Evolución de las bandas de CO gas (2143 cm⁻¹, negro) y CO₂ gas (2350 cm⁻¹, rojo) durante todo el experimento.

Figura 4.1. Porcentaje de transformación del CO en productos contenidos en la fase gas frente al tiempo para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ con alúmina comercial añadiendo al flujo de reacción distintos porcentajes de agua.

Figura 4.2. Evolución del contenido de la fase gas en CH₄, C₃ y C₈ (A, B y C) en las distintas experiencias en función del porcentaje de agua añadido a la corriente de reacción.

Figura 4.3. Cromatograma del análisis de la fracción orgánica correspondiente a la experiencia 2 (5,44% H₂O).

Figura 4.4. Representación de los datos de conversión de CO (negro) e H₂ (rojo) obtenidos en función del porcentaje de agua adicionado en el flujo de reacción.

Figura 4.5. Representación del log (w_n/n) frente al número de átomos de carbono para el cálculo de la probabilidad de crecimiento de cadeena (α). A) Experiencias con 0, 9 y 12% de agua y B) experiencia con 5,44% H₂O.

Figura 4.6. Representación de la selectividad a metano (verde), fracción de hidrocarburos entre C₂-C₄ (naranja) y fracción C₅+ (azul) obtenidos en función del porcentaje de agua adicionado en el flujo de reacción.

Figura 4.7. Porcentaje de transformación del CO en productos contenidos en la fase gas frente al tiempo de reacción para los distintos catalizadores con alúminas sintetizadas, con un 12% de agua alimentado al sistema. Se muestra también el catalizador con alúmina comercial a modo de comparación.

Figura 4.8. Evolución del contenido de la fase gas en CH₄, C₃ y C₈ (A, B y C) obtenidos para cada catalizador 5%Ru/Al₂O₃ con distintas alúminas, para la adición de un 12% de agua al flujo de reacción, a 200°C y 30 bares de presión.

Figura 4.9. Porcentajes en peso de los hidrocarburos identificados en las ceras analizadas para las experiencias 6 (morado) y 7 (naranja).

Figura 4.10. Representación de los datos de conversión de CO (negro) e H₂ (rojo) obtenidos para cada uno de los catalizadores estudiados.

Figura 4.11. Representación del log (w_n/n) frente al número de átomos de carbono para el cálculo de la probabilidad de distribución de productos (α). A) Experiencias con alúmina comercial y alúmina sintetizada con PEGx2 y B) experiencia con alúmina sintetizada con iPrOH y γ-alúmina calcinada.

Figura 4.12. Representación de la selectividad a metano (verde), fracción de hidrocarburos entre C₂-C₄ (azul) y fracción C₅₊ (marrón) obtenidos para cada uno de los catalizadores estudiados.

Figura 4.13. Etapas del estudio operando DRIFTS/MS al que han sido sometidos los diferentes catalizadores.

Figura 4.14. Región espectral entre 2300-1300 cm⁻¹ de A) catalizador con alúmina comercial y B) catalizador con alúmina sintetizada para la coadsorción H₂/CO sin agua, a presión atmosférica y 200°C. Se muestran el primer espectro tras introducir el flujo de reacción el primer día (azul) y transcurridas 5h de reacción (rosa).

Figura 4.15. Región espectral entre 2300-1300 cm⁻¹ de A) catalizador con alúmina comercial y B) catalizador con alúmina sintetizada el segundo día de reacción, para la coadsorción H₂/CO, sin agua, a presión atmosférica y 200°C. Se muestran el espectro antes de introducir

el flujo de reacción, en flujo de Ar a 200°C (verde caqui), el primer espectro tras introducir el flujo de reacción el segundo día (rojo) y transcurridas 7h de reacción (azul).

Figura 4.16. Evolución de la región de carbonilo normalizada (2075-1770 cm^{-1}) frente al tiempo de reacción, para la coadsorción H_2/CO sobre el catalizador con alúmina comercial (rojo) y con alúmina sintetizada (verde) sin agua en el flujo de reacción, a presión atmosférica y 200°C.

Figura 4.17. A) Espectro de la región entre 3200-2600 cm^{-1} obtenido tras 5h de reacción y B) evolución de la altura de la banda sobre 2925 cm^{-1} para la coadsorción H_2/CO sin agua en el flujo de reacción, a presión atmosférica y 200°C para el catalizador con alúmina comercial (rojo) y con alúmina sintetizada (verde).

Figura 4.18. Región espectral entre 2300-1300 cm^{-1} de A) catalizador con alúmina comercial y B) catalizador con alúmina sintetizada para la coadsorción $\text{H}_2/\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$, con un 13% H_2O , a 200°C y presión atmosférica. Se muestran el primer espectro tras introducir el flujo de reacción el primer día (verde) y el espectro tras 5h de reacción (naranja).

Figura 4.19. Región espectral entre 2300-1300 cm^{-1} de A) catalizador con alúmina comercial y B) catalizador con alúmina sintetizada, cuando se incorpora un 13% H_2O . Se muestran los espectros obtenidos después de toda la noche en argón a temperatura ambiente (verde caqui), el primer espectro tras introducir el flujo de reacción el segundo día (marrón) y el último espectro del segundo día (verde).

Figura 4.20. Evolución de A) la región de carbonilo normalizada (2075-1770 cm^{-1}) y B) de la altura de la banda sobre 2925 cm^{-1} frente al tiempo de reacción para el catalizador con alúmina comercial (negro) y con alúmina sintetizada (azul) cuando se adiciona un 13% H_2O en el flujo de reacción.

Figura 4.21. Evolución de A) la región de carbonilo (2075-1770 cm^{-1}) y B) de la altura de la banda de vibración de tensión carbono-hidrógeno del grupo CH_2 (2925 cm^{-1}) frente al tiempo para la adsorción H_2/CO sin agua (rojo) y con agua (negro) sobre el catalizador con alúmina comercial, a presión atmosférica y 200°C.

Figura 4.22. Evolución de la altura de la banda a 1590 cm^{-1} frente al tiempo de reacción para la experiencia en ausencia (rojo) y presencia de agua (negro).

Figura 4.23. Representación de A) la región de carbonilo ($2075\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$) y B) de la altura de la banda de vibración de tensión carbono-hidrógeno del grupo CH_2 (2927 cm^{-1}) en el tiempo para la adsorción H_2/CO en ausencia (verde) y en presencia de agua (azul), a 200°C y presión atmosférica para el catalizador con γ -alúmina previamente calcinada.

Figura 4.24. Evolución de los espectros (región $3200\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$) durante el periodo de coadsorción H_2/CO en un catalizador $5\%\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con alúmina comercial a $P=6$ bares y 200°C .

Figura 4.25. Evolución de A) la intensidad de la banda a 2025 cm^{-1} (vibración de tensión asimétrica CH_2) y B) de la intensidad de la banda a 1590 cm^{-1} (vibración de tensión asimétrica O-C-O de formiatos) para el catalizador $5\%\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con alúmina comercial sin incorporar agua al flujo de reacción a presión atmosférica (negro) y $P=6$ bar (rojo).

Figura 4.26. Espectro tras 5h (día 1) de coadsorción $\text{H}_2/\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ a 200°C y 6 bares de presión sobre el catalizador con alúmina comercial (región espectral entre $2300\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$).

Figura 4.27. A) Variación de la región de carbonilo ($2075\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$) y B) de la intensidad de la banda a 1590 cm^{-1} ($\text{U}_{\text{O-C-O}}$ asim de formiatos) en el tiempo para el catalizador $5\%\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con alúmina comercial cuando se incorpora un 13% de agua al flujo de reacción a presión atmosférica (negro) y $P=6$ bar (rojo).

Figura 4.28. A) Espectro tras 5h de reacción el primer día, a 6 bares y con un 13% agua. B) Evolución de la intensidad de la banda a 2025 cm^{-1} (U_{CH_2} asim) para el catalizador $5\%\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con alúmina comercial cuando se incorpora un 13% de agua al flujo de reacción a presión atmosférica (negro) y $P=6$ bar (rojo).

BLOQUE II

Figura 2.1. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno (-196°C) de todos los catalizadores sintetizados. A) Isotermas correspondientes a los catalizadores monometálicos de Pt con distintas cantidades de ácido acético y B) isotermas del catalizador monometálico de cobre y del catalizador bimetalico Cu/Pt.

Figura 2.2. Difractogramas de rayos X para los catalizadores monometálicos de platino sobre alúmina con distintas relaciones Ácido acético: Pt utilizadas en la síntesis.

Figura 2.3. Difractogramas de difracción de rayos x del catalizador Cu/ Al_2O_3 -1Ac (verde claro), del catalizador bimetalico Cu/Pt/ Al_2O_3 -1Ac (marrón) y del soporte impregnado con acético Al_2O_3 -1Ac (verde oscuro) y sin acético Al_2O_3 (morado).

Figura 2.4. Perfil de TPR de A) los catalizadores monometálicos de platino Pt/ Al_2O_3 -xAc con distintas cantidades de ácido acético añadidas y B) del catalizador monometálico Cu/ Al_2O_3 -1Ac y del catalizador bimetalico Cu/Pt/ Al_2O_3 -1Ac.

Figura 3.1. Evolución de los espectros durante el calentamiento en el proceso de activación en atmósfera de H_2 para el catalizador Pt/ Al_2O_3 -0Ac. Espectros a) temperatura ambiente, b) 100°C , c) 150°C , d) 200°C , e) 50 min a 200°C , f) 100 min a 200°C , g) 150 min a 200°C y h) 175 min a 200°C .

Figura 3.2. Evolución del área de la banda a 1066 cm^{-1} (morado) y de la banda de carbonilo a 1987 cm^{-1} (rojo) durante la etapa de activación del catalizador Pt/ Al_2O_3 -0Ac.

Figura 3.3. Espectros de superficie antes de activar para el catalizador Pt/ Al_2O_3 -0Ac (morado) y Pt/ Al_2O_3 -1Ac (verde).

Figura 3.4. A) Evolución de los espectros superficiales durante el proceso de activación para el catalizador de Pt/ Al_2O_3 -1Ac en la región entre 2100 - 1850 cm^{-1} , siendo: 25°C (negro), 15 min a 100°C (rojo), 15min a 150°C (azul), de 15min a 3h a 200°C (de verde a marrón). B) evolución de los espectros de la fase gas en el soporte Al_2O_3 -1Ac.

Figura 3.5. Evolución de los espectros de la fase gaseosa durante el proceso de activación para el catalizador de Pt/Al₂O₃-1Ac.

Figura 3.6. Evolución de la altura de la banda de metano en la fase gas (3016 cm⁻¹) y perfil de temperatura (arriba), y evolución del área de carbonilo (abajo, región 2150-1800 cm⁻¹) durante el proceso de activación de los catalizadores de Pt/Al₂O₃ con distintas cantidades de ácido acético utilizada en la síntesis.

Figura 3.7. Evolución de la región de carbonilos metálicos del espectro infrarrojo durante la adición de dosis sucesivas de CO a temperatura ambiente para los distintos catalizadores A) Pt/Al₂O₃-0Ac, B) Pt/Al₂O₃-0'5Ac, C) Pt/Al₂O₃-1Ac y D) Pt/Al₂O₃-2Ac.

Figura 3.8. Representación de la evolución del área (2150-1900 cm⁻¹) que comprende la banda de carbonilos sobre platino en los distintos catalizadores Pt/Al₂O₃ (sin acético, 0'5, 1 y 2%).

Figura 3.9. Evolución de la región del espectro infrarrojo por debajo de 1900 cm⁻¹ durante la adición de dosis sucesivas de CO a temperatura ambiente para los distintos catalizadores Pt/Al₂O₃ (sin acético, 0'5, 1 y 2%).

Figura 3.10. Espectros de superficie tomados durante el proceso de desorción aplicado al catalizador Pt/Al₂O₃-1Ac. Vacío primario (negro), vacío secundario (rojo), 50°C (azul) y 100°C (verde).

Figura 3.11. A) Espectros de la superficie del catalizador Pt/Al₂O₃-1Ac tras ser sometido a tres proceso distintos de activación en atmósfera de H₂. Método A (rojo): activación en atmósfera de H₂ a 200°C, 1h; método B (azul) activación en atmósfera de H₂ a 300°C, 1h; método C (verde): activación en atmósfera de H₂ a 200°C, 45min y posteriormente se sube a 300°C, 1h en vacío secundario. B) Ampliación de la región espectral por encima de 3200 cm⁻¹ del catalizador Pt/Al₂O₃-1Ac tras ser sometido al método C.

Figura 3.12. Espectros de la superficie del catalizador Cu/Al₂O₃-1Ac tras ser sometido a tres proceso distintos de activación en atmósfera de H₂. Método A (rojo): activación en atmósfera de H₂ a 200°C, 1h; método B (azul) activación en atmósfera de H₂ a 300°C, 1h; método C

(verde): activación en atmósfera de H_2 a $200^\circ C$, 45min y posteriormente se sube a $300^\circ C$, 1h en vacío secundario.

Figura 3.13. Espectros de la superficie del catalizador $Cu/Pt/Al_2O_3-1Ac$ tras ser sometido a tres procesos distintos de activación en atmósfera de H_2 . Método A (rojo): activación en atmósfera de H_2 a $200^\circ C$, 1h; método B (azul) activación en atmósfera de H_2 a $300^\circ C$, 1h; método C (verde): activación en atmósfera de H_2 a $200^\circ C$, 45min y posteriormente se sube a $300^\circ C$, 1h en vacío secundario.

Figura 3.14. Evolución de los espectros (región entre $2200-1150\text{ cm}^{-1}$), de la superficie del catalizador Pt/Al_2O_3-1Ac sometido a los distintos procesos de activación (A, B y C respectivamente), tras la adición de dosis sucesivas de CO a temperatura ambiente.

Figura 3.15. Evolución de los espectros, de la superficie del catalizador Cu/Al_2O_3-1Ac sometido a los distintos procesos de activación (A, B y C respectivamente), tras la adición de dosis sucesivas de CO a temperatura ambiente.

Figura 3.17. Evolución de los espectros (región entre $2200-1950\text{ cm}^{-1}$) de la superficie del catalizador $Cu/Pt/Al_2O_3$ sometido a los distintos procesos de activación (A, B y C respectivamente), tras la adición de dosis sucesivas de CO a temperatura ambiente.

LISTADO DE TABLAS:

INTRODUCTION GENERALE

Tabla 1. Fréquences de vibration attribuée aux différents types des hydroxyles selon la classification de Peri.

Table 2. Fréquences de vibration ν_{O-H} pour les différents types des hydroxyles selon la classification de Tsyganenko.

Table 3. Classification des types d'hydroxyle groups selon T.Onfroy.

TECNICAS INSTRUMENTALES DE CARACTERIZACION

Tabla 1. Clasificación de los tipos de poro según su tamaño según la IUPAC.

Tabla 2. Tipos de columnas que constituyen el cromatógrafo para el análisis de la fase gas.

Tabla 3. Tiempos de retención determinados para distintos hidrocarburos lineales.

Tabla 4. Tiempos de retención determinados para distintos hidrocarburos lineales.

BLOQUE I

Tabla 2.1. Propiedades texturales obtenidas para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ calcinado a 400°C/2h, 400°C/3h y 500°C/2h.

Tabla 2.2. Composición en peso de cada catalizador 5%Ru/Al₂O₃ obtenido tras cada proceso de calcinación estudiado.

Tabla 2.3. Dominio cristalino calculado por Scherrer para cada uno de los catalizadores 5%Ru/Al₂O₃ obtenido tras cada proceso de calcinación.

Tabla 2.4. Propiedades texturales obtenidas para las alúminas sintetizadas a través de diferentes métodos descritos en el punto 2.2.

Tabla 2.5. Propiedades texturales de los catalizadores 5%Ru/Al₂O₃ con alúminas sintetizadas.

Tabla 2.6. Tamaño promedio del cristal obtenido al aplicar la ecuación de Scherrer al plano (110), $2\theta = 28^\circ$, para los distintos catalizadores 5%Ru/Al₂O₃ con alúminas sintetizadas.

BLOQUE II

Tabla 2.1. Parámetros texturales obtenidas para los catalizadores Pt/Al₂O₃-xAc (con distintas cantidades de ácido acético), Cu/Al₂O₃-1Ac y Cu/Pt/Al₂O₃-1Ac.

Tabla 2.2. Composición de los catalizadores Pt/Al₂O₃-xAc (con distintas cantidades de ácido acético), Cu/Al₂O₃-1Ac y Cu/Pt/Al₂O₃-1Ac.

Tabla 2.3. Porcentajes de Reducibilidad obtenidos para los distintos catalizadores monometálicos de platino sintetizados con diferentes relaciones de ácido acético, monometálico de cobre y bimetálico cobre/platino.

Tabla 3.1. Porcentaje de reducción de la banda a 1579 cm⁻¹ atribuida a la vibración de tensión asimétrica U_{COO}⁻ de los acetatos. Catalizador Pt/Al₂O₃-1Ac.

Tabla 3.2. Porcentaje de reducción de la banda a 1577 cm⁻¹ atribuida a la vibración de tensión asimétrica U_{COO}⁻ de los acetatos. Catalizador monometálico Cu/Al₂O₃-1Ac.

LISTADO DE ESQUEMAS:

BLOQUE I

Esquema 3.1. Clasificación de hidroxilos existentes en la superficie de alúmina. Imagen adaptada de *T. Onfroy y col. Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 3671–3679.*

Esquema 3.2. Esquema para la formación de bicarbonatos propuesto por Lavalley y col. Imagen adaptada de *J.C. Lavalley Catal. Today. 27 (1996), 377–401.*

Esquema 3.3. Resumen de las reacciones superficiales que pueden darse tras la adsorción de CO sobre el catalizador Ru/Al₂O₃ a temperatura ambiente.

Esquema 3.4. Resumen general de la influencia de los OH del soporte sobre las especies observadas en superficie tras la adsorción del CO a temperatura ambiente.

BLOQUE II

Esquema 1.1. Secuencia de reacciones necesarias para la obtención de una corriente de hidrógeno limpia.

Esquema 3.1. Diferentes tratamientos térmicos de activación estudiados.

Esquema 3.2. Esquema de la transferencia de densidad electrónica entre las distintas especies cuando se produce la adsorción de CO sobre un catalizador bimetálico Cu/Pt.

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS:

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Cloruro de aluminio hexahidratado

$\text{Al}(\text{iPr})_3$ Isopropóxido de aluminio

α Probabilidad de crecimiento de cadena

FT Fischer-Tropsch

g gramos

HCl Ácido clorhídrico

H_2O Agua

NH_3 Amoníaco

NH_4OH Hidróxido de amonio

nm nanómetro

M molar

min minutos

ml mililitro

μm micrómetro

PEG Polietilenglicol

PROX Oxidación preferencial

rpm revoluciones por minuto

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INDICE:**Page:**

A) L'APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À LA CATALYSE HÉTÉROGÈNE	29
B) LE CO COMME MOLECULE SONDE POUR L'ÉTUDE DES CATALYSEURS DE Ru 36	
C) LE CO COMME MOLECULE SONDE POUR L'ÉTUDE DES CATALYSEURS DE Pt ET Cu	40
D) L'ALUMINE COMME SUPPORT	41
E) BIBLIOGRAPHIE INTRODUCTION GÉNÉRAL:.....	51

Ce travail est focalisé dans l'utilisation de la spectroscopie infrarouge pour la caractérisation et l'étude de différents catalyseurs solides, fréquemment employés en catalyse hétérogène. Concrètement, nous avons étudié d'un côté des catalyseurs actifs dans la réaction de Fischer-Tropsch (FT) basé en Ru et d'autre, des solides employés dans la réaction d'oxydation préférentiel de CO (CO-PROX) que normalement contient de Pt.

Dans ce manuscrit il y a une première partie générale qui comprend une introduction sur la spectroscopie infrarouge, et les techniques et équipements utilisés pour la caractérisation des catalyseurs.

La partie résultats est divisée en deux blocs, le premier dédié à une étude approfondie de catalyseurs de ruthénium sur alumine pour le procédé de Fischer-Tropsch pour la synthèse d'hydrocarbures, et le deuxième bloc aux catalyseurs de platine et/ou cuivre sur alumine pour l'oxydation préférentielle du monoxyde de carbone (PROX). Chaque bloc contient une introduction sur le processus étudié, un chapitre de synthèses et caractérisation des catalyseurs et finalement les chapitres de discussion des résultats.

Pour l'obtention international du titre de docteur, l'introduction et conclusions générales seront écrits en Français.

A) L'APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À LA CATALYSE HÉTÉROGÈNE

- **Aspects généraux sur la Spectroscopie Infrarouge**

La spectroscopie est une technique qu'utilise l'interaction entre la radiation électromagnétique et la matière (figure 1). En particulier, dans la spectroscopie infrarouge cette radiation est comprise entre une longueur d'onde de 14000 jusqu'à 10 cm^{-1} . Le domaine de l'infrarouge se subdivise dans trois régions, appelés : infrarouge proche (14000-4000 cm^{-1}), infrarouge moyenne (4000-400 cm^{-1}) et infrarouge lointain (400-10 cm^{-1}). Chaque région est caractérisée par des appareils spécifiques et trouve différents applications.

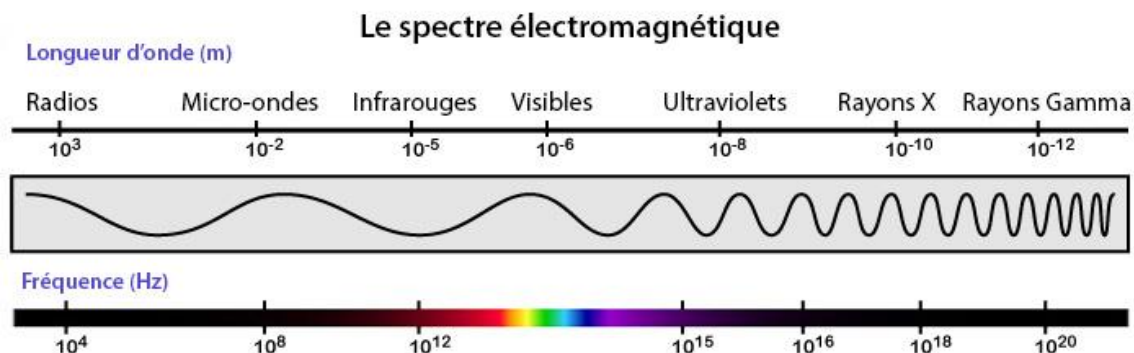


Figure 1. Le spectre électromagnétique.

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie de vibration, c'est à dire, est basé sur les mouvements de vibration et rotation des molécules. Les molécules vibrent dans son état fondamental d'énergie, et quand elles sont irradiées avec une radiation d'un déterminé longueur d'onde, cette énergie est adsorbé et produit un changement dans l'état de vibration. Comme conséquence, il y aura un changement dans le moment dipolaire de la molécule que se traduit dans une variation dans la fréquence d'adsorption observée.

Cette technique est très sensible aux vibrations des molécules adsorbées à la surface d'un catalyseur. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation...) spécifiques de liaisons chimiques. La comparaison entre rayonnements incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes sur la surface de l'échantillon. Ainsi, cette technique est utilisée pour suivre l'adsorption de molécules sondes sur les catalyseurs (infrarouge in situ) [4,5] ou pour identifier les espèces intermédiaires présentes sur la surface des catalyseurs en fonctionnement dans des conditions proches de la réalité (infrarouge operando).

La spectroscopie Raman est aussi une spectroscopie de vibration, mais avec différents fondements physiques, que fournit information similaire et complémentaire.

Le spectre infrarouge est caractérisé par l'absorption ou transmission d'énergie et pour la longueur d'onde auquel il est transmis, c'est à dire, la fréquence laquelle est absorbé. On utilise l'équation de Planck (équation 1) pour rapporter l'énergie et la fréquence :

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\nu} \quad \text{Équation 1}$$

Où h est la constante de Planck ($6,5 \cdot 10^{-27} \text{ erg/s}$), c est la vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$) et $\bar{\nu}$ est le nombre d'onde.

Pour expliquer la vibration des liaisons on utilise le modèle de l'oscillateur harmonique, qui considère la liaison entre deux atomes comme un ressort, caractérisé par une force (f) et une constante de force (k), et on peut appliquer la loi de Hooke (équation 2). À travers de quelques expressions mathématiques, on arrive à la suivante équation pour exprimer la fréquence de vibration de l'oscillateur harmonique (d'une liaison) :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Équation 2}$$

Où k représente la tension de la liaison et μ la masse réduite.

Dans la vibration des molécules, on peut faire distinction entre différents types en fonction de si elles sont produites au long de la liaison entre deux atomes, **vibrations d'élongation**, ou dans l'angle produit entre trois atomes, **vibrations de déformation angulaires**. En outre, les vibrations de tension peuvent être symétriques ou asymétriques, et dans les vibrations de flexion on peut trouver quatre types : torsion, cisaillement, balancement et rotation. Toutes ces vibrations sont dessinées dans la figure 2 suivante.

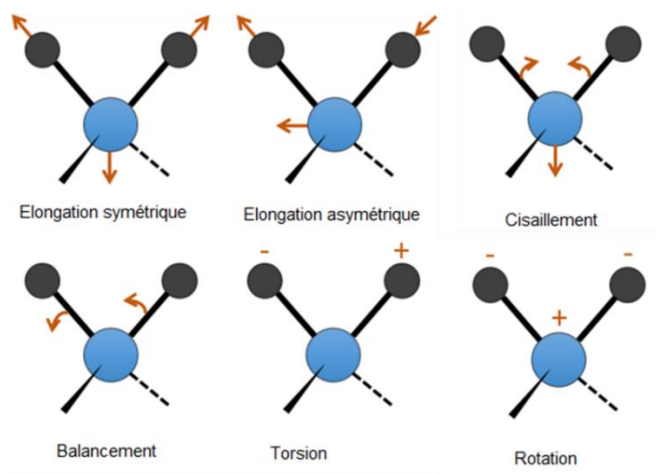


Figure 2. Types de vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et vibrations de déformation (rotation, balancement, cisaillement et torsion).

La région du spectre infrarouge plus utilisé pour la caractérisation des liaisons dans les molécules est le connu infrarouge moyen. La fréquence caractéristique d'un lien spécifique est influencée par les masses des atomes impliqués au lien, la longueur et la force de la liaison (équation 2), mais aussi pour l'environnement de la liaison. De cette façon, on peut faire distinction des différents types de liaison d'une molécule en fonction de la fréquence où on observe la bande. La figure 3 montre les régions caractéristiques des différents types de liaison.

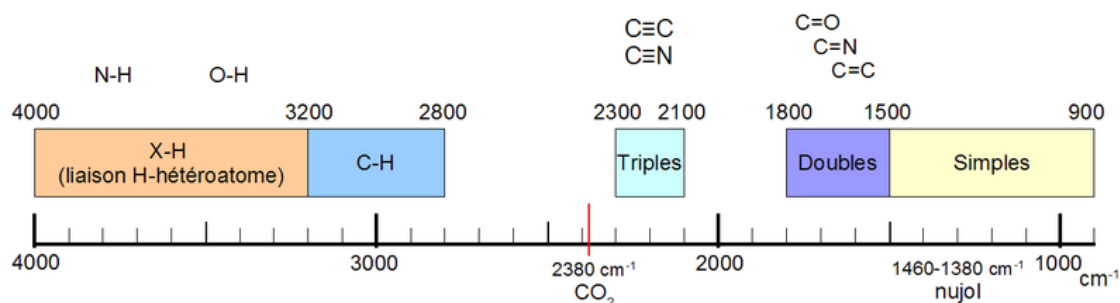


Figure 3. Classification des types des liens et situation selon ses fréquences caractéristiques dans la région du spectre moyenne.

Les spectrophotomètres commerciaux pour l'infrarouge moyenne existent depuis 1940, mais les avances plus importants sont produit avec l'incorporation de la méthode du transformée de Fourier (FTIR), qui a amélioré la qualité des spectres et a réduit le temps de obtention des données.

- **Adsorption des molécules suivies par infrarouge**

Les méthodes spectroscopiques, en général, sont utilisées comme un outil d'étude pour les effets de propriétés physiques et chimiques des solides sur leur coordination, ainsi que leur structure, le lien et nature des espèces adsorbées. Dans ce cadre, les expériences d'adsorption des molécules gazeuses sur la surface d'un catalyseur solide sont très intéressantes [1–10], car que la force d'interaction des gaz avec les particules métalliques peuvent affecter à l'état et la morphologie de la surface, et modifier les propriétés d'adsorption du métal.

La spectroscopie infrarouge est devenue une puissante technique de caractérisation, qui permet d'obtenir information au niveau moléculaire sur ce qui passe sur la surface du catalyseur, à partir de la réalisation d'expériences rigoureuses et complètes. L'utilisation de monoxyde du carbone en tant que molécule sonde est largement utilisé de nos jours in expérimentés de adsorption [1,2,11–18]. Il s'agit de une technique qui peut fournir beaucoup des informations, mais la quantité et qualité de l'information obtenu va changer en fonction du matériel à étudier. Alors, ça dépend du métal, son état d'oxydation, son concentration, son dispersion, la nature du support, entre autres, le nombre et intensité de bands qu'on va obtenir sur le spectre va être différent, ce qui signifie que l'identité et concentration des espèces va changer.

En général, une expérience d'adsorption de CO effectuée soigneusement, et puis une étude détaillée des spectres obtenus et son évolution, peut nous donner des informations sur : l'état d'oxydation du métal, la présence de particules métalliques en différents états d'oxydation, la taille de particules, la dispersion, la proportion de terrasses et des défauts, la formation des espèces secondaires sur la surface, ou la production des espèces gazeuses (analyse de la phase gazeuse).

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, la spectroscopie infrarouge est une des méthodes analytiques les plus efficaces pour la caractérisation des solides (acidité, basicité, dispersion métallique...) mais aussi pour comprendre leur mode de fonctionnement [3].

- **Description du lien C-O:**

Dalla Betta [16] décrit très bien le lien dans la molécule de monoxyde de carbone comme le résultat de l'interaction entre une orbitale hybride sp_z de l'atome du carbone et l'orbitale p_z de l'atome d'oxygène pour former un lien σ , pendant que les orbitales p_x et p_y du carbone et oxygène interagissent pour donner un lien π . L'atome du carbone, et aussi l'atome d'oxygène, ont un pair des électrons non liants, mais c'est le deuxième pair des électrons sur le carbone qui fait l'interaction avec le métal pour la formation d'un lien σ de coordination. Mais aussi, ça dépend de la configuration électronique du métal, c'est possible la retrodonation électronique depuis l'atome métallique jusqu'à les orbital antiliante du CO (π^*), ça va débiliter le lien C-O et peut causer de la rupture. Le diagramme des orbitales moléculaires pour le CO est représenté dans la figure 4.

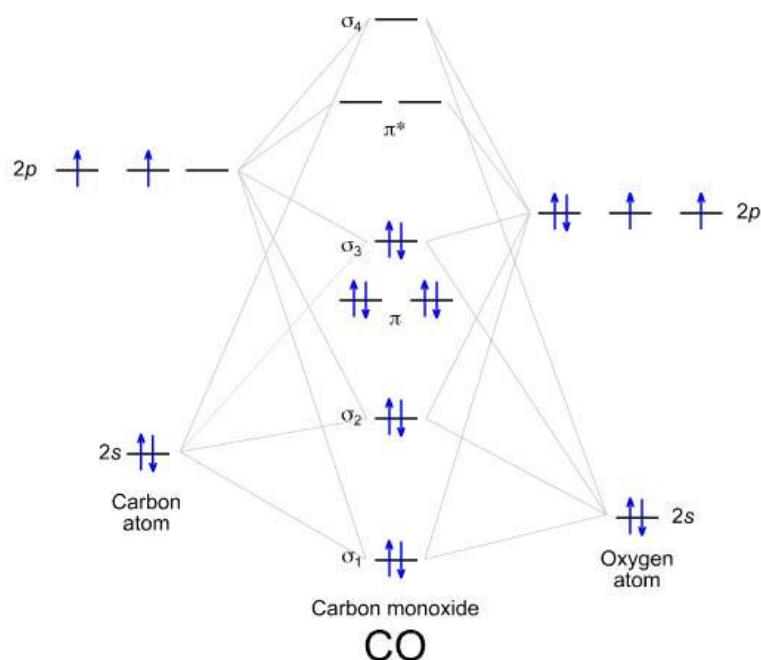


Figure 4. Diagramme des orbitales moléculaires de la molécule de monoxyde de carbone.

La fréquence de vibration pour le monoxyde de carbone gaz est 2143 cm^{-1} . Quand ce gaz a une interaction avec la surface du catalyseur, on a lieu un échange électronique et, as conséquence, on produit le lien métal-CO. Plus cette rétrodonation du métal sur les orbitales moléculaires du CO plus on s'affaiblie le lien carbone-oxygène, ça se refléter dans le déplacement jusqu'à fréquences plus basse de la fréquence de vibration $\nu_{\text{C-O}}$. En outre, c'est nécessaire prendre en compte que le CO peut s'adsorber sur planes de faible index, avec des atomes voisins qui attirent des électrons, l'effet de rétrodonation va être plus basse que s'il s'adsorbe sur des sites avec faible coordination.

B) LE CO COMME MOLECULE SONDE POUR L'ÉTUDE DES CATALYSEURS DE Ru

L'interaction du CO avec le Ru est plus compliqué que avec d'autre métaux puisque c'est possible la formation de différentes types de carbonyles :

L'adsorption linéal de une molécule de CO sur le ruthénium métallique va produire une unique band sur la région entre 2060-1990 cm^{-1} [10,14,16,18–22]. In la figure 5 on montre une représentation de la interaction linéal entre la molécule de CO et le Ru^0

Quand a lieu la adsorption de CO over Ru, car le numéro de coordination descendre, ce sont possibles multiples adsorptions de CO. Dans ces situations de multiples adsorptions, la rétrodonation décrease, et comme conséquence les bands apparaitront à fréquences plus haut.. Mais, comme on dit dans la bibliographie, les molécules de CO peuvent se adsorber sous différents configurations sur la particule métallique, ça donnera à l'apparition de neuves bands avec caractéristiques fréquences pour chaque une. La figure 5 on a représenté différents situations qu'on peut trouver : un carbonyle pont, si une unique molécule de CO est adsorbé sur deux particules métalliques, avec fréquences caractéristiques entre 1900-1750 [23–26].; mais aussi il est possible que deux ou plus molécules soient adsorbés sur le même atome métallique, ce sont les multicarbonyles, le plus commun est connu comme gem-dicarbonyl [23,27,28] ; on approfondira sur lui plus tard.

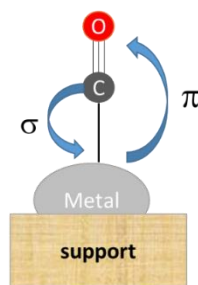


Figure 5. Représentation de l'interaction d'une molécule du CO avec la surface d'un catalyseur.

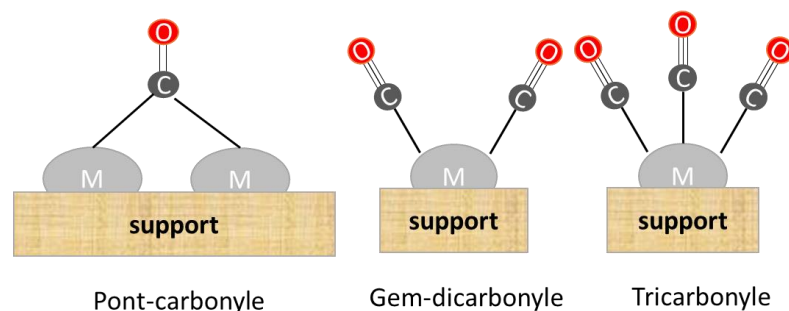


Figure 6. Représentations des possibles interactions multiples des molécules du CO avec la surface d'un catalyseur.

Comme il est établi dans la littérature [29–32], la taille des particules est un paramètre clé pour la détermination de la forme dans laquelle les molécules de CO sont adsorbées sur la surface. On a déterminé que l'adsorption linéale du CO sur le ruthénium est favorisée dans des clusters plus grands, résultant à une unique band dans le spectre, autour à $2060\text{--}1990\text{ cm}^{-1}$; par contre, la présence des particules plus petites favorise l'adsorption de plus d'une molécule de CO sur la même particule, qui se manifeste dans l'observation de plusieurs bands dans le spectre IR. Vraiment, il n'est pas la taille de particules qui conditionne l'adsorption du CO, mais la coordination du métal; c'est-à-dire, l'adsorption linéale est favorisée sur les plans à faible indice, et l'adsorption multiple est caractéristique des sites de faible coordination, coins et arêtes [16]. Les plus petites sont les particules métalliques, plus grande la proportion des défauts, et pour cette raison l'adsorption est plus favorable sur ces sites; pendant que les terrasses sont prédominantes dans les grandes particules, et ici l'adsorption linéale est plus stable. [16]. C'est nécessaire de prendre en compte que la taille des particules est la conséquence de plusieurs facteurs, l'un d'eux la méthode de réduction préalable à laquelle le catalyseur est soumis. Solymosi et Raskó [33] ont montré dans ses travaux que la température de réduction a un fort effet sur les espèces formées après CO adsorption. Ils ont observé que la concentration des espèces gem-dicarbonyles et carbonyles linéaires de CO varie en fonction de la température. Il est un signe que la température de réduction a une influence sur la dispersion

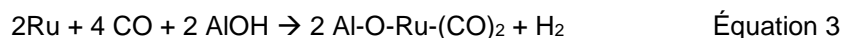
ou agglomération des particules métalliques, la taille de particule, et comme indiqué ci-dessous, ceci est un paramètre clé dans l'étude de l'adsorption de monoxyde du carbone.

D'une autre côté, le temps d'exposition de la surface catalytique à l'atmosphère gazeuse semble qu'aussi a une influence sur l'identité des espèces formées. Bien que la chimisorption des molécules gazeuses est assez rapide, Solymosi et Pasztor [24,34], dans ses études d'adsorption de CO sur Rh/Al₂O₃ réduit à 900°C, ont observé la formation initiale des bands attribuées aux carbonyles linéales sur rhodium et carbonyles pont, mais après quelques heures d'exposition des neuves bands associées aux gem-dicarbonyles commencent à apparaître. Pour essayer de donner une explication, ils ont proposé que le CO induit une rotture oxydative des cristaux de Rh⁰ jusqu'à Rh^I. Il semble que la présence d'eau fait plus facile ce procès [24], pendant que la présence de l'hydrogène le réfréné [34]. Résultats correspondants ont obtenu Solymosi et Raskó [33] quand ils ont réalisé des expériences similaires sur des catalyseurs Ru/Al₂O₃. En plus, ils ont étudié l'influence de la température dans la formation de ces espèces et ils ont trouvé que pour températures autour de 150°C, l'agglomération réductive des sites Rh^I est favorisé, puisque ils détectent l'augmentation de la band associée au carbonyle linéal et la diminution des bands correspondant aux gem-dicarbonyles. La présence de l'hydrogène increase ce phénomène. Cette fracture oxydative des cristaux de Rh a été confirmé aussi à travers des études avec EXAFS par le groupe de Van't Blik [35–37], ils ont observé une important perturbation de la coordination local des clusters de Rh_x.

Si on parle d'adsorptions multiples du CO, l'espèces prédominantes sont les appelés gem- dicarbonyles, deux molécules de monoxydes de carbone adsorbés sur le même atome métallique. Ces espèces sont très fréquentes dans les études d'adsorption du CO par spectroscopie infrarouge et on a été étudié par plusieurs auteurs [19,23,27,33]. La formation de ces espèces est identifié pour la présence de un pair de bands sur le spectre environ 2130 y 2080 cm⁻¹ attribué aux vibrations de tension symétrique et asymétrique de U_{C-O}. C'est nécessaire dire que toutes ces études où ont parlé de la formation des gem-dicarbonyles ont été fait à température ambiante. En autre, la formation de ces espèces dépend de la nature du métal, parce que il y a des métaux que n'ont pas tendance à produire ces espèces. Elles sont fréquences pour le ruthénium la production des espèces comme Ru(CO)₂, Ru(CO)₃, Ru(CO)₅

o $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, on n'a pas trouvé leur formation quand on travaille avec catalyseurs de platine par exemple [16].

Solymosi et Raskó [33] ont proposé un mécanisme pour la formation des gem-dicarbonyles par rotture oxydative du Ru, qui a été plus tard confirmé par Todorova et Kadinov [19] qu'ils ont représenté pour la suivante équation:



D'accord à cette équation, les gem-dicarbonyles sont formés avec la participation des groupes hydroxyles, provenant du support. Ils disent aussi, que le mécanisme de la formation comprend une fracture oxydative des particules de ruthénium, et comme conséquence, le ruthénium acquiert une densité de charge positive. Il convient de noter que, bien que ces espèces sont habituels dans la littérature, en générale, on ne fait pas référence au nature des groupes OH impliqué, ni le type de OH requis dans le surface ou les fréquences de vibration des bands qui sont leurs associés. On va essayer d'établir ces aspects le long de cette thèse.

D'un autre côté, Ivanova et col. [28], à travers de calculs théoriques, ont établi que la relation des intensités des bands asymétrique (I_a) et symétrique (I_s) dépend de l'angle (θ) entre les deux molécules de CO adsorbées over la même particule métallique (figure 7). Dans ces expériences le rhodium est utilisé comme métal.

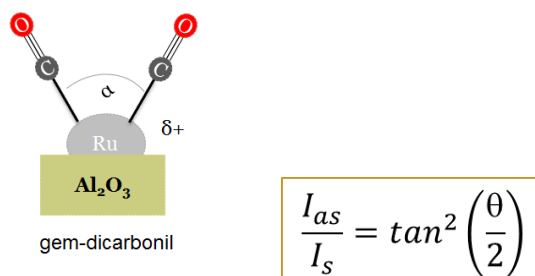


Figure 7. Représentation d'un gem-dicarbonyl sur une particule de ruthénium supporté sur alumine et équation qui lie l'angle entre les deux molécules du CO et les intensités des bands associées.

Un autre paramètre qui semble influencer la formation de ces espèces est la nature du support. P.Basu et al. [23] ont observé dans ces études que la concentration des gem-dicarbonyls est significativement plus élevée quand le support est alumine que quand il s'agit de la silice. L'explication est dans le nombre des groupes hydroxyles, beaucoup plus important sur l'alumine. Deux hydroxyles avec fréquences à 3735 et 3679 cm^{-1} sont liés avec la formation des gem-dicarbonyles sur $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et un seul hydroxyle à 3741 cm^{-1} dans le cas de Rh/SiO_2 .

C) LE CO COMME MOLECULE SONDE POUR L'ÉTUDE DES CATALYSEURS DE Pt ET Cu

L'adsorption de monoxyde de carbone sur platine ou cuivre produit presque les mêmes types de carbonyles qu'on a déjà soulignés avant pour le ruthénium, mais avec quelques importantes différences. C'est pour ça qu'ils sont montrés séparément. En outre, la fréquence de vibration de l'adsorption du lien C-O est influencée par le centre métallique où il est adsorbé, c'est à dire, par la nature du métal, alors les fréquences des bandes associées ne seront pas les mêmes.

Comme on a dit avant, la fréquence d'adsorption d'un carbonyle dépend d'un côté du lien σ entre le métal et l'atome du carbone de la molécule du CO, mais aussi, il y a une très importante contribution de la rétrodonation vers l'orbital π^* du CO. Cette composante va changer en fonction du nombre d'électrons dans les orbitales d du métal, et leur tendance à céder à la molécule de CO, ce qui produit l'observation de la bande IR à différents nombres d'onde.

Une différence très importante entre l'adsorption du CO sur ruthénium et des autres métaux comme le platine et le cuivre est sa capacité pour former les soi-disant multicarbonyles, adsorptions de quelques molécules de CO sur la même particule métallique. Ces adsorptions multiples ne sont pas produits sur du Pt ou du Cu [16], ce qui simplifie le nombre de bandes qu'on va voir et pourtant, leur attribution. De cette façon, on se distingue seulement entre carbonyles linéaires et carbonyles pont entre deux sites métalliques.

Pour l'adsorption de CO sur le platine, on peut voir dans la bibliographie [38], une frontière est établie à 2100 cm^{-1} , les carbonyles sur Pt^0 se trouvent sous cette valeur, et les carbonyles sur platine avec une certaine densité de charge positive ($\text{Pt}^{+\delta}$) ont fréquences supérieures. D'un autre côté, les carbonyles pont entre deux particules de platine ont fréquences caractéristiques entre $1860\text{-}1780\text{ cm}^{-1}$ [38,39].

Pour le cuivre les fréquences d'adsorption sont différentes. Les carbonyles ont fréquences de vibration plus haut, parce que les électrons dans les orbitaux d sont plus attirés par le noyau, et sa capacité de rétrodonation est assez plus basse, que pour les carbonyles sur Pt [15].

Par exemple, Toolenar et al. [15] observent l'adsorption de CO sur Pt à 2085 cm^{-1} et sur Cu à 2095 cm^{-1} . Pendant que, Rodriguez et al. [39] parlent de fréquences entre $2105\text{-}2090\text{ cm}^{-1}$ pour le carbonyle linéaire et $1880\text{-}1830\text{ cm}^{-1}$ pour les carbonyles pont; et s'il y a Cu dans la composition du catalyseur, une nouvelle bande on peut voir entre 2137 et 2106 cm^{-1} , selon le revêtement de cuivre dans la surface. Jardim et al. [40] trouvent le carbonyle sur Pt à 2032 cm^{-1} , ils croient que cette basse fréquence peut être dû à la très petite taille des particules. D'un autre côté, Bazin et al. [38] attribuent la bande principale à 2101 cm^{-1} pour la co-adsorption de CO et un atome d'oxygène sur une même particule de platine, et une petite épaule à 2054 cm^{-1} au carbonyle sur Pt^0 .

D) L'ALUMINE COMME SUPPORT

La principale fonction du support dans un catalyseur hétérogène est donner une surface spécifique élevée, qui aura une influence sur la dispersion des particules métalliques, aspect très important dans l'activité catalytique. Pour cette raison, il est primordial la nature du support utilisé, aussi bien que les caractéristiques de ceci (surface, volume et taille des pores).

Les supports plus employés dans la synthèse des catalyseurs supportés sont la silice, l'alumine et la titania.

Dans le cas de la silice, ses propriétés physiques et chimiques font un support idéal pour catalyseurs en FT [41], ça compris sa haute surface spécifique, qui améliore la dispersion métallique, même pour hautes teneurs en métal, et sa chimie superficielle qui favorise la réduction des particules métalliques à son état fondamental, lequel est actif dans FT.

La titania est moins utilisée comme support que la silice et l'alumina, peut-être que la raison soit les plusieurs interactions qu'on a lieu entre les atomes de titane et les molécules de CO (la molécule sonde plus utilisée pour la caractérisation par FTIR). On peut distinguer des atomes de titane avec différents états d'oxydation et environnement chimique, qui conduira à l'apparition de plus de bandes avec des fréquences caractéristiques [42]. Les spectres correspondant seront plus difficiles d'assigner.

Pour l'élaboration de tous les catalyseurs présentés dans cette thèse, nous avons choisi pour l'alumina (commercial ou synthétique) comme support. C'est pour cette raison que on va mettre l'accent pour déterminer sa structure et ses caractéristiques et aussi son influence dans les divers processus d'adsorption qu'on va réaliser.

Le mot alumina est utilisé pour assigner à l'oxyde d'alumine (III), lequel est connu dans des conditions normales comme sa phase thermodynamiquement stable : le corindon ou α -alumine, qui a un système cristallin hexagonal [43].

Dans le cadre de la catalyse hétérogène, le terme alumina est très commun, mais on ne l'utilise jamais pour faire référence au précurseur l'hydroxyde d'aluminium ni pour la phase α - Al_2O_3 , catalytiquement inactif. Dans le domaine de la catalyse et la chimie de surface, le terme alumine est utilisé pour appeler aux nommées alumines des transitions, qui sont phases métastables avec faible cristallinité, caractérisés par une surface spécifique élevée et haute porosité. Ces raisons et d'autres, on fait des alumines de transition les seuls oxydes d'aluminium avec intérêts pratiques dans des applications catalytiques [44].

Les alumines sont phases stables et métastables dans la plage de température entre 477-1097°C. Souvent, elles sont divisées en deux groupes [45]: les alumines de transition de basse température et de haute température. Mais, on n'existe pas de grandes différences structurales entre les deux (système cubique avec défauts des spinelles), bien que la deuxième

famille est moins active dû à leur surface inférieure et la plus basse concentration des sites actifs de surface.

L'existence des postes vacantes est assurée par la stœchiométrie Al_2O_3 elle-même. Ceci, ainsi que la double coordination des atomes de l'aluminium (tétraèdre ou octaèdre), sont responsables de la structure variable et complexe que les aluminés de transition peuvent présenter. Mais, pas seulement des facteurs structuraux et de coordination peuvent intervenir, aussi des facteurs chimiques "accidentels" comme des petites quantités de quelques contaminants (par exemple des ions métalliques alcalins) qui pourraient modifier dans grande mesure la surface des aluminés, et conséquemment, le comportement spectral du système [44].

Les vibrations fondamentales de ces solides sont situées dans la région de faible fréquence du spectre infrarouge ($<1200\text{cm}^{-1}$), mais cette région n'est pas accessible normalement.

Les défauts sur la surface peuvent être causés pendant les processus des déhydroxylations des aluminés à hautes températures. Ce processus est réversible, de sorte que l'adsorption de l'eau produit la disparition des défauts cités. Lavalley et Benaissa ont associé la déshydratation de l'alumine avec la disparition d'une bande, faible et large, centrée à 1050 cm^{-1} [46], laquelle disparaît à nouveau si on fait la réhydratation de la surface. Cette bande est affectée au lien Al-O. Morterra et al. [2] et Marchese et al. [47] ont vérifié plus tard. Cette bande complexe est localisée entre $1100\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ et elle est associée au mode de tension entre un aluminium tétraédrique et un atome d'oxygène ($\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$) situé dans la surface des quelques spinelles. Ce mode de vibration apparaît autour 850 cm^{-1} dans le *bulk*, et son déplacement vers fréquences plus hautes peut être lié par le caractère covalent augmenté sur la surface et par la réduction de l'énergie de Madelung, à cause de la déshydratation de la surface et fragmentation du cristal [2]. Comme conséquence des processus d'adsorption, les ligands font partie de la sphère de coordination des cations de la surface, ça monte la coordination de ceux et baisse la covalence de la surface. Ces changements produisent la délocalisation des modes de surface $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$, et réduisent leur fréquence vibrationnelle jusqu'à la fréquence du *bulk* (850 cm^{-1}), à l'extérieur du domaine observable du spectre infrarouge.

Si une sonde molécule comme le CO produit cet effet de délocalisation et déplacement vers faibles fréquences des liaisons localisées de surface, on peut attendre que l'adsorption de tout type d'adsorbat a le même effet, y compris l'eau, laquelle produit la reconstruction de la couche de surface de l'alumine et la destruction des défauts de surface [46].

La couche de surface des oxydes métalliques est constitué par des espèces de différent nature, quelques procèdent des procès de synthèse du propre catalyseur (carbonates, nitrates et autres). Mais certainement, l'eau est l'espèce prédominant, que peut être physisorbée, adsorbée dissociative comme groupes hydroxyles ou moléculairement. Les fréquences de vibrations de tension de ces groupes se trouvent dans le région du spectre infrarouge au-dessus de 2500 cm^{-1} [48]. Si on est un groupe OH isolé, les bandes associées sont relativement faible, aigus et ils sont situés sur les fréquences plus haut du spectre (au-dessus 3600 cm^{-1}).

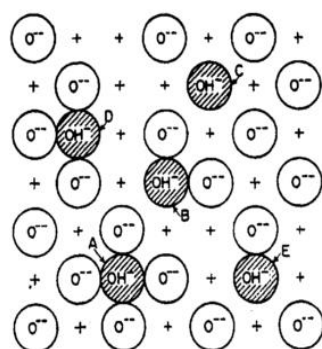
Le spectre vibrationnel des alumines catalytiques est assez complexe et l'assignation des quelques bandes n'est pas facile, qui a suscité une certaine controverse pendant beaucoup de temps, même à ce jour. Plusieurs auteurs ont essayé résoudre ce complexe spectre de l'alumine, qui a conduit à différents modèles, certains d'entre eux complémentaires les uns aux autres. Morterra et Magnacca [44] ont récupéré toutes les modèles dans un article très intéressant mérite d'être reproduit ici.

Le **modèle de Peri** [49] a été le premier pour essayer de donner une explication au spectre des alumines, spécialement dans le région des hydroxyles. Il commence avec la considération que le plan (100) est le plus favorisé pour la terminaison du cristal, le plan avec plus densité anionique. On dit que la déshydratation des alumine jusqu'à 500°C à lieu pour condensation des deux groupes OH voisins, de cette façon la formation des sites cationiques et anioniques est évité. Mais, à partir de 670°C une plus haute élimination des OH produit la création des défauts de sites. La fréquence de ces groupes OH isolés a relation avec le nombre des atomes d'oxygène à côté d'eux, plus des atomes d'oxygène plus fréquence de vibration ν_{OH} . Selon ce modèle il y a cinq configurations possibles pour des OH, qu'on montre dans la figure 8.

Les études de réactivité réalisées dans les dernières ont déterminé que les groupes avec plus fréquence (3800 y 3775 cm^{-1}), ont une certaine réactivité et un faible caractère basique, par

opposition des connaissances actuelles qui dit que les hydroxyles avec $\nu_{OH}=3800\text{ cm}^{-1}$ ont presque rien réactivité, et ils n'ont pas le caractère basique ; par contre des groupes à 3775 cm^{-1} qui sont considéré les OH plus réactives des alumines. Cela signifie que, en plus des oxygène voisins, autres paramètres doit être considéré pour déterminer la réactivité de un group OH.

Tabla 1. Fréquences de vibration attribuée aux différents types des hydroxyles selon la classification de Peri.



<i>lettre</i>	<i>Fréquence (cm⁻¹)</i>
A	3800
B	3745
C	3710-3690
D	3775
E	3730

Figure 8. Possibles configurations des groupes hydroxyles superficiels que on peut trouver sur la surface de l'alumina après un traitement thermique au-dessous 670°C , par le modèle de Peri. Dans la table à la droite on peut voir les fréquences attribué pour chaque configuration.

Le plus important limite de ce modèle est supposée que le plan (100) est l'unique possible pour la terminaison de cristal des alumines. Cela implique une grande simplification de la réalité, car tous les ions aluminium tétraédriques (Al^{IV}) seraient dans la couche superficielle, et tous les groupes OH seraient équivalents dans la surface totalement hydraté. Dans ces circonstances, on peut considérer que l'élimination d'eau est complètement aléatoire, et les termes d'acidité et basicité ne sont pas nécessaires. Donc le modèle es valide dans ces circonstances, mais donne une description partial de la complexe structure des alumines de transition.

Une autre importante limitation est que il n'a pas en compte des défauts naturels des spinelles. Si on considère que le plan (100), seulement les cations Al^{IV} sont exposés, et la relation 1 : 1 entre cations et anions ne correspond pas avec la stœchiométrie de Al_2O_3 . Ils sont nécessaires un nombre des vacantes cationiques pour prendre en compte cette stœchiométrie et avoir plus situations qu'il juge ce modèle.

Plus tard, Tsyganenko and Filimonov [50,51] ont étudié les vibrations pour nombreuses oxydes métalliques, aussi l'alumine, et ils sont arrivés à la conclusion que le nombre des anions oxygènes voisins a un effet presque insignifiant sur la fréquence de vibrations des OH ; pendant que, selon leur opinion, le nombre des atomes métalliques en interactions avec le hydroxyle est le facteur limitant. Selon cette opinion, trois situations sont possibles, les appelé OH type I, II et III, lesquels diffèrent dans la coordination du cité OH (on peut voir dans le figure 9). C'est connu comme le **modèle de Tsyganenko**.

La formation du lien métal-oxygène implique une diminution de la force du lien O-H, et pourtant, de la fréquence correspondant. Pour cette raison, les positions des OH types I (terminal), II (pont) et III (tri-pont) doivent apparaître par ordre décroissant de fréquence.

Table 2. Fréquences de vibration ν_{O-H} pour les différents types des hydroxyles selon la classification de Tsyganenko.

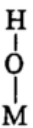
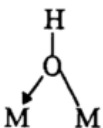
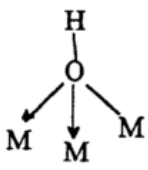
			<i>type</i>	<i>Fréquence (cm⁻¹)</i>
 I	 II	 III	I	3790
			II	3740
			III	3700

Figure 9. Représentation des trois configurations des OH possibles par le modèle de Tsyganenko en fonction de la coordination du groupe OH.

Selon ce modèle tous les OH peuvent être divisé en trois groupes, dont les fréquences seront centré autour de 3790, 3740 y 3700 cm^{-1} , respectivement, comme on peut voir sur le tableau ci-dessous.

Le même classification est considéré par T.Onfroy et son équipe [52], qui, des années plus tard, ont établi l'existence de trois types de hydroxyles groups sur la surface de l'alumina, mais ils prennent en compte le nombre du coordination de les atomes de Al^{+3} auquel/auxquels le OH est attaché. Lequel est un facteur déterminant dans la force du lien O-H.

De cette façon, un cation Al^{+3} peut avoir coordination 3 ou 5, ça dépend s'il se trouve dans un environnement tétraédrique ou octaédrique. La suivant classification des groupes OH en fonction de leurs fréquences caractéristiques est proposé par cet autour.

Table 3. Classification des types d'hydroxyle groups selon T.Onfroy.

<i>Fréquence (cm^{-1})</i>	<i>Type OH</i>	<i>Coordination</i>
3800-3785	Type I terminal	$(Al_{3c})OH$
3780-3760	Type I terminal	$(Al_{5c})OH$
3745-3740	Type II pont	$(Al_{5c})_2OH$
3735-3730	Type II pont	$(Al_{5c}Al_{3c})OH$
3710-3700	Type III triple pont	$(Al_{5c})_3OH$

Aujourd'hui, quelques de ces groups on peut être divisé en deux ou plus composants, ce que a été expliqué par Tsyganenko, qui a attribué ce fait à la coordination des atomes métalliques en interaction avec le hydroxyle. Dans ce modèle on considère la plan (100) du modèle de Peri et aussi le plan (111) pour la terminaison du cristal, de cette façon deux types coordination pour les atomes de aluminium sont possibles : tétraédrique (Al^{IV}) et octaédrique (Al^{VI}). Cette a été la premier fois que la double coordination des atomes d'aluminium a été considéré, partiellement responsable du multiplicité des bandes du OH.

Un troisième modèle pour essayer de comprendre la structure des alumines était proposé par Knözinger and Ratnasamy [53] en 1978, qui ont proposé un modèle très détaillé pour les alumines de transition. Aujourd'hui, ce modèle est considéré le plus complète pour la description de ce support.

Les principes sur lesquels repose le **modèle de Knözinger** sont prendre en compte que la terminaison des alumines est possible à travers de différents plans de faible index, les plans (111), (110) y (100); et aussi, que le couche exposé reproduit la formation anionique et cationique du bulk (il n'y a pas des phénomènes des reconstruction superficiel quand les alumines sont exposé à procès thermiques dessous 1400°C) ; et finalement on stipule que la fréquence de vibration de chaque OH est lié avec sa propre charge nette, qui dépend du nombre de coordination du cité OH et des cations aluminiums impliqué. Cette charge nette est calculée comme la somme des charges négatives des anions et les forces d'interaction électrostatiques entre l'anion et les cations adjacents (la charge du cation divisé par don nombre de coordination) [53]. En fonction de ces considérations, cinq configurations (voir figure 10) sont possibles pour les hydroxyles dans la surface.

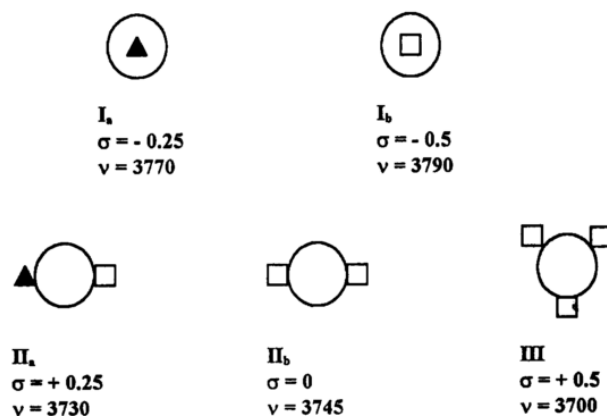


Figure 10. Représentation des cinq possibles configurations des OH par le modèle de Knözinger sur la surface des spinelles des alumines (symbologie utilisée : les cercles représente des OH, \blacktriangle y \square représente les configurations tétraédriques y octaédriques des atomes d'aluminium, σ représente la charge net sur le group OH et ν la fréquence de vibration correspondant).

Avec la charge nette et la fréquence de vibration des hydroxyles, le caractère acide/base est aussi modifié, plus acidité des groupes moins fréquence de vibration. De cette façon, les connu OH tipe I_b ($\nu \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$) seront les plus basiques, autant que les OH tipo III ($\nu \sim 3690 \text{ cm}^{-1}$) aient plus acidité. Mais, la relation n'est pas tout à fait correct, c'est vrai que les OH tipe

I_b ont une haute basicité, les OH type I_a avec moins fréquence ont un caractère basique plus prononcée. D'un autre côté, l'acidité des OH types III n'est pas très accentuée.

Les modèles de Knözinger y Tsyganenko sont complémentaires entre si. L'assignation I_a (terminal, purement Td), I_b (pont, purement Oh) et III (tri-pont, principalement Oh) c'est la même pour les deux modèles.

Le modèle de Knözinger a aussi quelques limitations : on ne prend en compte la possible reconstruction de la surface ; on ne considère pas le rôle des vacances cationiques, sur la surface et dans le bulk ; il prend en compte les terminaisons réguliers de la surface seulement, qu'ils sont obtenu avec des plans de faible index, mais les défauts cristallographiques sont très fréquents dans matériaux mésoporeux avec une surface spécifique élevée.

Enfin, les récents modèles ont été proposés par Busca et al. [54,55] y Della Gata et al. [11] qui ont essayé de prendre en compte le rôle des vacances cationiques, mais c'est très difficile parce que n'est pas possible de déterminer directement. Le **modèle de Busca** utilise les critères généraux du modèle de Knözinger, mais on introduit quelques modifications dans l'attribution des groupes OH. Dans ce nouveau modèle dit que on doit avoir une plus grande différence entre les fréquences de vibrations d'un Oh lié à un Al_{Td} ou un Al_{Oh} , en outre on dilate la région pour chaque type de OH (dans l'autre modèle les fréquences plus faibles qui sont considéré étaient about 3700-3670 cm^{-1} alors que maintenant on peut attribué jusqu'à 3590 cm^{-1}). La considération des vacances est un facteur très important pour déterminer la multiplicité des bandes des alumines de transition. Par exemple, la résolution de la bande associée à Al^{IV} -OH en deux composants (3800 y 3775 cm^{-1}) est dû à l'existence de une vacance dans la sphère de coordination de l'atome de aluminium, que produit la diminution de la fréquence comme conséquence d'une augmentation de la basicité, introduit par la vacance.

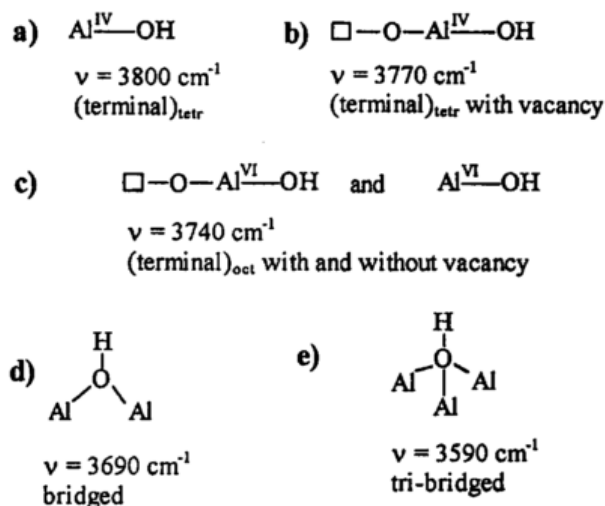


Figure 11. Structures possibles des OH accord aux modèles de Della Gata et Busca. (Symbologie utilisée : \square des postes vacantes cationique et ν est la fréquence de vibration correspondant).

Comme on a été dit avant, l'hydroxyle est le plus réactive. Mais cette bande on peut trouver seulement dans les spectres des alumines de transition, elle n'apparaît pas dans le bohemite ou le $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le modèle de Busca associe la haute réactivité à la haute basicité du OH pour la présence de la vacance, de cette façon pourrai être expliqué pourquoi ce type de OH participe activement dans les procès catalytiques où la participation des hydroxyles est nécessaire, parce qu'ils sont facilement accessibles pour interagir avec les différents sonde molécules.

Dans les alumines de transition on peut trouver des atomes d'aluminium avec coordination tétraédrique ou octaédrique, une ou autre coordination jouera un rôle décisif dans la nature des espèces qui sont formé sur la surface, et aussi dans le degré de revêtement qui est atteint. L'explication on peut le trouver dans la différente basicité des atomes d'oxygène promu par les différent types de coordination.

E) BIBLIOGRAPHIE INTRODUCTION GÉNÉRAL:

- [1] M. Nakamura, M. Ito, Chem. Phys. Lett. 335 (2001) 170–175.
- [2] C. Morterra, V. Bolis, G. Magnacca, Langmuir 10 (1994) 1812–1824.
- [3] D. Ferri, T. Bürgi, A. Baiker, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 2667–2672.
- [4] A.A. Tsyganenko, K.S. Mirnov, A.M. Rzhetskij, P.P. Mardilovich, Mater. Chem. Phys. 26 (1990) 35–46.
- [5] J. Baltusaitis, J.H. Jensen, V.H. Grassian, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 12005–12016.
- [6] K. Föttinger, R. Schlögl, G. Rupprechter, Chem. Commun. (Camb). 3 (2008) 320–322.
- [7] H. Kobayashi, M. Yamaguchi, S. Yoshida, T. Yonezawa, J. Mol. Catal. 22 (1983) 205–218.
- [8] M.W. McQuire, C.H. Rochester, J. Catal. 141 (1993) 355–367.
- [9] G.G. Low, a T. Bell, J. Catal. 57 (1979) 397–405.
- [10] M. Marwood, R. Doepper, A. Renken, Appl. Catal. A Gen. 151 (1997) 223–246.
- [11] G. Della Gatta, B. Fubini, G. Ghiotti, C. Morterra, J. Catal. 43 (1976) 90–98.
- [12] J. SCHWANK, J. Catal. 61 (1980) 19–28.
- [13] I.M. Ciobica, a W. Kleyn, R. a. Van Santen, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 164–172.
- [14] K. Bechoux, O. Marie, M. Daturi, G. Delahay, C. Petitto, S. Rousseau, G. Blanchard, Catal. Today 197 (2012) 155–161.
- [15] F.J.C.M. Toolenaar, D. Reinalda, V. Ponec, J. Catal. 64 (1980) 110–115.
- [16] R. a. Dalla Betta, J. Phys. Chem. 79 (1975) 2519–2525.
- [17] V. Mazzieri, F. Coloma-Pascual, a Arcoya, P.C. L'Argentièrre, N.S. Fígoli, Appl. Surf. Sci. 210 (2003) 222–230.
- [18] N.W. Cant, A.T. Bell, J. Catal. 73 (1982) 257–271.
- [19] S.Z. Todorova, G.B. Kadinov, Res. Chem. Intermed. 28 (2002) 291–301.
- [20] R.A. Dalla-betta, M. Shelef, J. Catal. 48 (1977) 111–119.

- [21] H.M. Miura, M.L. McLaughlin, R.D. Gonzalez, J. Catal. 79 (1983) 227–232.
- [22] M.F. Brown, R.D. Gonzalez, J. Phys. Chem. 80 (1976) 1731–1735.
- [23] P. Basu, D. Panayotov, J.T. Yates, J. Phys. Chem. 91 (1987) 3133–3136.
- [24] F. Solymosi, M. Pasztor, J. Phys. Chem. 89 (1985) 4783.
- [25] E. Guglielminotti, E. Giamello, F. Pinna, G. Strukul, S. Martinengo, L. Zanderighi, J. Catal. 146 (1994) 422–436.
- [26] O. Dulaurent, M. Nawdali, A. Bourane, Appl. Catal. A 201 (2000) 271–279.
- [27] A. a. Davydov, A.T. Bell, J. Catal. 49 (1977) 332–344.
- [28] E. Ivanovas, M. Mihaylov, H. a. Aleksandrov, M. Daturi, F. Thibault-Starzyk, G.N. Vayssilov, N. Rösch, K.I. Hadjiivanov, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 10412–10418.
- [29] J.M. González-Carballo, F.J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, F.J. García-García, J.L.G. Fierro, S. Rojas, ChemCatChem 6 (2014) 2084–2094.
- [30] J.M.G. Carballo, J. Yang, A. Holmen, S. García-Rodríguez, S. Rojas, M. Ojeda, J.L.G. Fierro, J. Catal. 284 (2011) 102–108.
- [31] J.P. den Breejen, P.B. Radstake, G.L. Bezemer, J.H. Bitter, V. Froseth, a. Holmen, D.J.K. P., J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 7197–7203.
- [32] G. Prieto, A. Martínez, P. Concepción, R. Moreno-Tost, J. Catal. 266 (2009) 129–144.
- [33] F. Solymosi, J. Rasko, J. Catal. 15 (1989) 107–119.
- [34] F. Solymosi, M. Pasztor, J. Phys. Chem. 90 (1986) 5312.
- [35] H.F.J. Van't Blik, J.B.A. Van Zon, T. Huizinga, J.C. Vis, D.C. Koningsberger, R. Prins, J. Phys. Chem. 87 (1983) 2264.
- [36] H.F.J. Van't Blik, J.B.A. Van Zon, T. Huizinga, J.C. Vis, D.C. Koningsberger, R. Prins, Am. Chem. Soc. 107 (1985) 3139.
- [37] H.F.J. Van't Blik, J.B.A. Van Zon, D.C. Koningsberger, R. Prins, J. Mol. Catal. 25 (1984) 1984.
- [38] P. Bazin, O. Saur, J.C. Lavalley, M. Daturi, G. Blanchard, Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 187–194.

- [39] A. Rodriguez, C.M. Truong, D.W. Goodman, *J.Chem.Phys* 96 (1992) 7814–7825.
- [40] E.O. Jardim, S. Rico-Francés, F. Coloma, J.A. Anderson, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, *J. Colloid Interface Sci.* 443 (2015) 45–55.
- [41] G.W. Huber, C.G. Guymon, T.L. Conrad, B.C. Stephenson, C.H. Bartholomew, *Catalyst Deactivation 2001, Proceedings of the 9th International Symposium*, Elsevier, 2001.
- [42] K. Hadjiivanov, J.C. Lavalley, J. Lamotte, F. Mauge, J. Saint-Just, M. Che, *J. Catal.* 176 (1998) 415–425.
- [43] R. Marshall, S.S. Mitra, P.J. Gielisse, J.N. Plendl, L.C. Mansur, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 2893.
- [44] C. Morterra, G. Magnacca, *Catal. Today* 27 (1996) 497–532.
- [45] M.C. Stegmann, D. Vivien, C. Manzieres, *J.Chim.Phys* 71 (1974) 761.
- [46] J.-C. Lavalley, M. Benaissa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 908.
- [47] L. Marchese, S. Bordiga, S. Coluccia, G. Martra, A. Zecchina, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89 (1993) 3483–3489.
- [48] L.H. Little, *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, 1966.
- [49] J.B. Peri, *J.Phys.Chem* 69 (1965) 220.
- [50] A.A. Tsyganenko, V.N. Filimonov, *Spectrosc. Lett.* 5 (1972) 477–487.
- [51] A.A. Tsyganenko, V.N. Filimonov, *J. Mol. Struct.* 19 (1973) 579–589.
- [52] T. Onfroy, W.-C. Li, F. Schuth, H. Knozinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 3671–3679.
- [53] H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev.* (1978) 31–70.
- [54] G. Busca, V. Lorenzelli, V. Sanchez-Escribano, R. Guidetti, *J. Catal.* 131 (1991) 167–177.
- [55] G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis, R.J. Willey, *Langmuir* 9 (1993) 1492–1499.

TÉCNICAS INSTRUMENTALES

ÍNDICE:**Página:**

A)	ANÁLISIS QUÍMICO: MICROFLUORESCENCIA DE RAYOS X	59
B)	ANÁLISIS ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	60
C)	ANÁLISIS TEXTURAL: FISISORCIÓN DE N ₂	61
D)	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	63
E)	ANÁLISIS MORFOLÓGICO: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.....	64
F)	ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS Sonda seguida por espectroscopía infrarroja	65
G)	EQUIPO OPERANDO DRIFTS-MS.....	68
H)	EQUIPO DE REACCIÓN USADO EN LA SÍNTESIS DE FT	71

La caracterización de los catalizadores utilizados se ha llevado a cabo principalmente en los Servicios generales del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMSE) y del Centro de Investigación Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS). La caracterización de los sólidos por adsorción de moléculas sonda seguida por FTIR, así como los estudios operando DRIFTS-MS se han realizado en equipos del grupo de investigación. La adsorción de moléculas a temperatura controlada se ha hecho en las instalaciones del “Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie” de l’ENSICAEN (Caen, Francia) y los ensayos de actividad catalítica en la reacción de Fischer-Tropsch en reactor de lecho fijo en el “Institut de Chimie et Procédés pour l’Énergie, l’Environnement et la Santé” (ICPEES) de la Université de Strasbourg (Estrasburgo, Francia).

A continuación se describen los equipos así como los procedimientos experimentales usados en cada caso.

A) ANÁLISIS QUÍMICO: MICROFLUORESCENCIA DE RAYOS X

La Micro-fluorescencia de Rayos X (μ FRX) es una técnica de análisis elemental que permite el examen de áreas de muestra muy pequeñas y localizadas. A diferencia de la Fluorescencia de Rayos X convencional, la μ FRX utiliza la óptica de Rayos X para restringir el tamaño del haz de excitación o enfocararlo en un pequeño punto de la superficie de la muestra. Para ello, se utiliza una óptica capilar que permite focalizar los Rayos X y poder alcanzar una resolución espacial de hasta 10 μ m. La fluorescencia emitida por la muestra es capturada en el detector, procesada y traducida a información sobre la composición elemental. Se trata de una técnica no destructiva que permite el análisis de muestras de diverso tamaño, en forma sólida o pulverulenta.

El equipo usado es de la marca EDAX, modelo Eagle III, consta de una cámara con la que se enfoca la superficie de la muestra, y se analizan los elementos presentes (Na al U) cualitativa y cuantitativamente. El anticátodo del tubo de rayos X es de Rh, y el detector es de

energías dispersivas de Rayos X. Con este equipo es posible crear mapas elementales, isolíneas y espectros de elementos trazas para distintos tipos de muestras

B) ANÁLISIS ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva que proporciona información sobre las fases cristalinas, la estructura, el tamaño de cristal y las orientaciones preferentes en un sólido cristalino. Se trata de una técnica cuantitativa, ya que las intensidades de las reflexiones de una fase cristalina dependen de la concentración relativa de dicha fase en el sólido.

Para el análisis por difracción de rayos X se ha utilizado un difractómetro X'PERT PRO de Panalytical, perteneciente al área de servicios comunes del ICMSE, equipado con goniómetro θ - θ , un detector de estado sólido X'Celerator (en modo scanning y longitud activa de $2,18^\circ$) y un monocromador de grafito de haz difractado. Se utilizó una radiación Cu K α ($1,541874\text{\AA}$), siendo las condiciones de irradiación de 45 kV y 40 mA. Los análisis se realizaron en condiciones Scherrer (tamaño de paso $0,03^\circ$ y tiempo de conteo por paso de 500 s) con un intervalo de barrido entre 10° y $80^\circ 2\theta$.

La difracción de rayos X no solo proporciona información cualitativa sobre la existencia o no de fases cristalinas en el sólido, también permite identificar dichas fases comparándolas con una base de datos, y además permite determinar el tamaño promedio de dichos cristales (dominio cristalino) a través de la conocida ecuación de Scherrer. Esta ecuación permite determinar el tamaño promedio del cristal (β) a partir del factor de forma del cristal (k), la longitud de onda de la radiación utilizada (λ), posición del pico de difracción (θ) y la anchura media del pico de difracción de la muestra (FWHM). La ecuación se aplica sobre el pico más intenso de la fase cristalina a considerar, y es necesario que el difractograma esté realizado en condiciones Scherrer para una correcta determinación del dominio cristalino.

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{\text{FWHM}(S) \cdot \cos \theta} \quad \text{Ecuación 1}$$

C) ANÁLISIS TEXTURAL: FISISORCIÓN DE N₂

Las propiedades texturales de un sólido se establecen a partir de los siguientes parámetros: superficie específica, volumen de poro, forma y diámetro promedio de poro y distribución del tamaño de poro. Para la determinación de la superficie específica de un material, un método ampliamente utilizado resulta ser la adsorción de N₂ a su temperatura de ebullición (-196°C). El término superficie específica hace referencia a la superficie de un material accesible para la adsorción de un determinado adsorbato por unidad de masa (m²/g), la cual corresponde a la suma de la superficie externa de los granos y la superficie interna de los poros.

En nuestro caso, la adsorción de N₂ a 77 K se ha llevado a cabo en un equipo de Micromeritics TRISTAR (ICMS). Antes de la adsorción, las muestras se han desgasificado durante dos horas en vacío a 250°C. Para la determinación de la superficie se ha aplicado el método BET, mientras que el cálculo del tamaño y distribución del volumen de poro se ha realizado por el método BJH de la curva de desorción.

Según la IUPAC [1,2], los poros pueden ser clasificados en cuatro grupos según su tamaño medio, denominándose ultramicroporos, microporos, mesoporos y macroporos. En la tabla 1 se han recogido los intervalos de tamaño establecidos según cada clasificación.

Tabla 1. Clasificación de los tipos de poro según su tamaño según la IUPAC.

		Tipo de poro	Tamaño (nm)
		Ultramicroporo	<0,7
		Microporo	0,7 – 2
		Mesoporo	2- 50
		Macroporo	>50

Figura 1. Visualización de los tamaños de poros que pueden existir en un material poroso.

La representación de la cantidad de gas adsorbido (mol/g) frente a la presión relativa (P/P_0) da lugar a una representación gráfica que se conoce como isoterma de adsorción. Desde 1985 la IUPAC [1] estableció seis tipos de isothermas diferentes, atendiendo a las propiedades texturales del sólidos en cuestión. Se denotan por números romanos. En los últimos años se han añadido algunos subgrupos que presentan ligeras modificaciones respecto a los anteriormente establecidos. Cada tipo de isoterma es representativa de un tipo de sólido poroso, con unas características peculiares que definen la forma de la isoterma en los distintos intervalos de presión estudiados. Así, las isothermas denominadas I_a y I_b son características de sólidos microporosos, II y III son propias de sólidos macroporosos y IV_a y IV_b de estructuras mesoporosas.

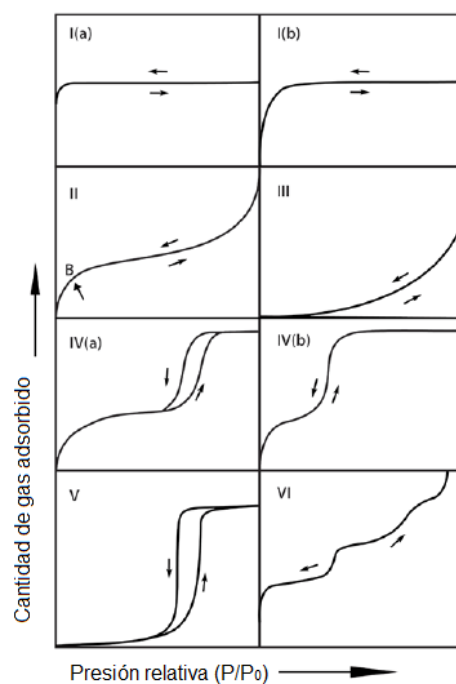


Figura 2. Tipos de isothermas de adsorción de nitrógeno según la clasificación de la IUPAC. Adaptado de Thommes y col. App.Chem. (2015).

Mientras que las representaciones anteriores de las isothermas muestran el modo en que un determinado sólido adsorbe el gas (N_2 en nuestro caso) durante el proceso de adsorción, también resulta muy interesante conocer cómo tiene lugar el proceso inverso de desorción. Ocurre que no todos los sólidos desorben de manera inversa las moléculas adsorbidas en su superficie, originándose de esta forma lo que se conoce como ciclo de histéresis. En la figura 3 se han representado los distintos tipos de histéresis establecidos por la IUPAC [1]. Cada uno de ellos responde a unas propiedades específicas del material que dan lugar a esas formas características en la representación del proceso de desorción del gas.

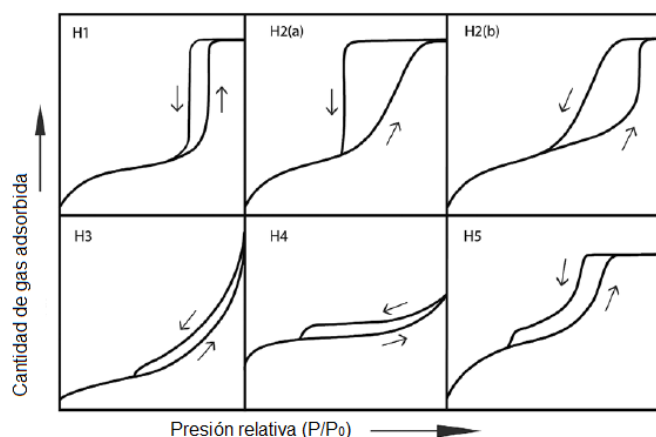


Figura 3. Clasificación de los ciclos de histéresis según la IUPAC. Adaptado de Thommes y col. App.Chem. (2015).

D) REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

La reducción a temperatura programada consiste en someter el material a una atmósfera reductora (5% en volumen H_2/Ar en nuestro caso), aumentando la temperatura progresivamente. Usando un detector de conductividad térmica (TCD) se mide la diferencia entre la concentración de H_2 en la mezcla gaseosa a la entrada y la salida del reactor en función de la temperatura. El perfil resultante, que representa el consumo de hidrógeno en función de la temperatura, proporciona información sobre la cantidad/tipo de especies

reducibles presentes. Igualmente, en algunos casos la determinación de la temperatura a la que se da un determinado proceso puede informarnos acerca de la fuerza de la interacción metal-soporte u otros datos de interés.

Los estudios de reducción a temperatura programada mostrados en este trabajo se han realizado en un equipo de diseño propio, construido por PID Eng& Tech. El reactor, un tubo de cuarzo en forma de U, está directamente conectado con un detector de conductividad térmica (TCD) de la casa VICI. El procedimiento de operación es el siguiente: se introducen unos 50 mg del catalizador en un reactor de cuarzo en forma de U situado en el interior de un horno, se hace pasar un flujo de la mezcla H_2/Ar (5% v/v) de 50 mL/min, se estabiliza la señal medida, y se inicia el calentamiento hasta 900°C a una velocidad de 10°C/min. El análisis cuantitativo del consumo de hidrógeno se determina con los datos obtenidos de un calibrado previo usando una masa conocida de CuO (Strem Chemicals 99,999%Cu) que actúa como patrón. Para la eliminación del agua producida durante la reducción y otras posibles impurezas, antes de la entrada al TCD se coloca una trampa que contiene un tamiz molecular.

E) ANÁLISIS MORFOLÓGICO: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La microscopía electrónica nos permite conocer la morfología de las partículas, la distribución de tamaño de los cristales y la composición química (análisis elemental semicuantitativo) de los catalizadores.

Para el estudio morfológico de las partículas metálicas se dispuso de un microscopio electrónico de barrido (SEM) perteneciente al servicio de microscopía electrónica del ICMSE, modelo Hitachi S4800 SEM-FEG (Scanning Electron Microscopy-Field emission Gun) de alta resolución (1-3 nm), dotado de analizador EDX Bruker X Flash Detector 4010 con una resolución de 133 eV en la línea Mn K α . Cañón de emisión de campo y detector STEM. Las microfotografías se obtuvieron mediante un detector de electrones secundarios con un potencial acelerador de 2 kV.

Además se ha utilizado un microscopio de transmisión electrónica (TEM) Philips CM200 del CITIUS, con una resolución de 0,25 nm punto a punto. Los diagramas de difracción de electrones se adquirieron con longitud de cámara de 440 mm. Para el estudio de las muestras se depositaron en rejillas de cobre con película de carbón agujereada, dispersando el polvo previamente en etanol usando baño de ultrasonido.

F) ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS SONDA SEGUIDA POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

El equipo usado para la caracterización mediante adsorción de moléculas sonda a temperatura ambiente, seguida por FTIR, consta de una celda especialmente diseñada para estos experimentos, que incluye una zona para el tratamiento térmico de la muestra y que está acoplada a una línea de vacío (ver figura 4). La celda se dispone dentro del compartimento de un espectrofotómetro IR de manera que se pueden adquirir espectros en distintos momentos de la experiencia.

El espectrofotómetro utilizado es un Thermo Nicolet Avatar 380 FTIR equipado con un detector DTGS/KBr. El número de scans/espectro osciló entre 64 y 128, dependiendo del experimento, con una resolución de 4 cm^{-1} . Los datos se registran a través del software OMNIC 7.3 Thermo-Nicolet Corporation que permite además el tratamiento de los mismos. El equipo posee una entrada para purgar la atmósfera interior del espectrómetro, y evitar así posibles medidas de CO y CO₂ atmosférico que puedan interferir en los análisis. Utilizamos un flujo constante de N₂ como purga, que por tratarse de una molécula homodiatómica no producirá señal.

Dicho espectrómetro está acoplado a una línea de vacío de vidrio que permite la adsorción de moléculas gaseosas (CO, CO₂, O₂,...) o líquidas (H₂O, Py,...). El vacío se consigue con una bomba primaria capaz de llegar hasta 10^{-4} mbar, y una bomba turbomolecular, con vacío de hasta 10^{-6} mbar. El sistema de vidrio cuenta con dos llaves para la entrada de gases; dos trampas para nitrógeno líquido, que ayudarán a mejorar el vacío y

atrapar las impurezas; así como medidores de presión: el primero es un dispositivo Leybold-Heraeus Compitron CM330 con un sensor Pirani/Penning para conocer el vacío realizado por las bombas en el sistema, y el segundo es un medidor Leybold MV 110S2 con lector digital y un rango de medida entre 0,1-200 mbares para el control de las cantidades exactas de moléculas sonda introducidas en el sistema.

La celda IR permite adquirir espectros a temperatura ambiente y a la temperatura del N₂ líquido, aunque en nuestro caso solamente hemos trabajado a temperatura ambiente. El sistema cuenta con un volumen calibrado (1,916 cm³) que nos permite medir la cantidad de moléculas introducidas en la celda, permitiendo en muchos casos los análisis cuantitativos. Además, en la zona central de la celda (ver figura 4) hay colocado un horno que permite el calentamiento de la muestra bajo vacío o en presencia de cualquier gas. La celda está fabricada en cuarzo, con ventanas de CaF₂ que permiten adquirir espectros en el rango 4000-1000cm⁻¹.

La muestra, en forma de pastilla autosoportada se coloca en un portapastillas de cuarzo, que a través de un sistema de imanes permite posicionar la pastilla dentro del horno (para los tratamientos térmicos) o perpendicular al haz IR (para la adquisición de datos). Dicho horno puede alcanzar temperaturas de hasta 800°C, la cual es controlada a través de un termopar conectado con un controlador de temperatura Watlow-EZ-Zone.

La celda usada en los experimentos de adsorción a temperatura distinta de la atmosférica (Caen, Francia) tiene un diseño diferente, dado que la pastilla está colocada dentro del horno y perpendicular al haz IR durante todo el proceso. Este diseño consta de un sistema automatizado que permite adquirir espectros de la fase gas a la temperatura del horno.

En este caso, el equipo de infrarrojo está igualmente conectado a un sistema de vacío similar al descrito para la celda a temperatura ambiente. El equipo Infrarrojo utilizado fue un Thermo-Nicolet Nexus 670 con una fuente infrarroja estándar (9600-50 cm⁻¹), con divisor de haz de luz de Ge/KBr (7400-350 cm⁻¹), una óptica de KBr encapsulada y un detector MCT (telururo de cadmio y mercurio).

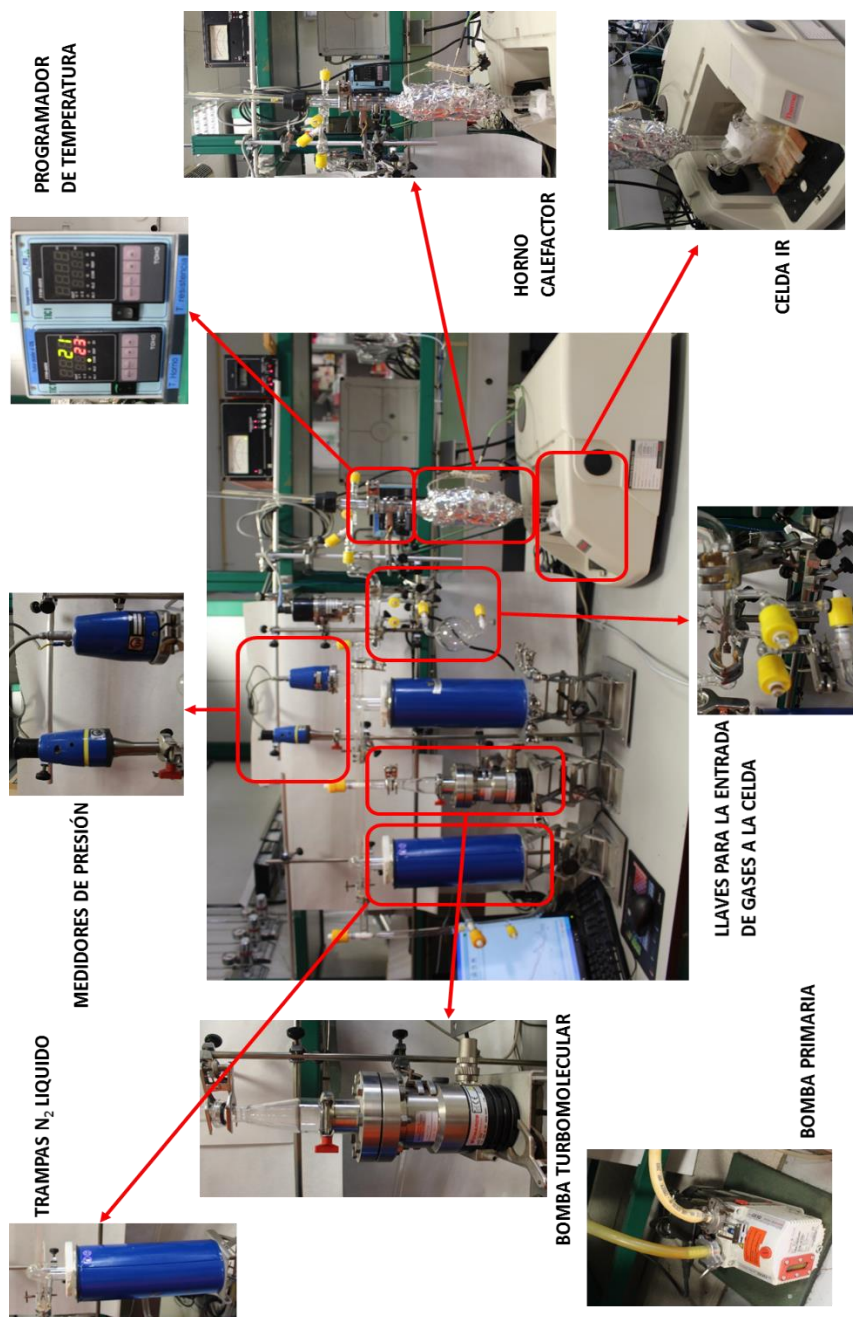


Figura 4. Sistema de IR-FTIR in situ acoplado a un sistema de alto vacío para la adsorción de moléculas sonda.

G) EQUIPO OPERANDO DRIFTS-MS

En la figura 6 se muestra el equipo con el que se han realizado las experiencias operando, y en ella se detallan los diferentes componentes del mismo. En este caso el espectrofotómetro infrarrojo es un Thermo-Nicolet Nexus equipado con una fuente infrarroja estándar ($9600\text{--}50\text{ cm}^{-1}$), con divisor de haz de luz de Ge/KBr ($7400\text{--}350\text{ cm}^{-1}$), una óptica de KBr encapsulada y un detector MCT (telururo de cadmio y mercurio) de tipo A ($11700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) que trabaja a la temperatura del nitrógeno líquido. El software para la adquisición de datos utilizado es OMNIC 6.1 Thermo-Nicolet Corporation. La celda de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS) es de la casa HARRICK HVC-DRP-4 y está colocada en el compartimento de muestra del espectrofotómetro. Además de la entrada y salida para la corriente gaseosa, esta celda está refrigerada con agua (figura 5).



Figura 5. Exterior de la celda DRIFTS utilizada en el sistema de espectroscopía en continuo.

La celda IR que actúa a modo de reactor catalítico en estos ensayos, está acoplada a un panel de distribución de gases (figura 6, parte central), a través del cual pueden introducirse diferentes mezclas gaseosas. El flujo deseado de cada gas, regulado con un controlador de flujo másico se hace llegar a un mezclador circular, de donde sale la mezcla reactiva deseada y se lleva hasta la entrada de la celda. La salida de la celda está conectada a la entrada del

sistema de análisis, un espectrómetro de masas en nuestro caso (Pfeiffer Vacuum PrismaPlus) que permite el análisis en continuo de la corriente gaseosa. Opcionalmente, se puede introducir una cierta cantidad de agua en la línea, para lo que se usa una bomba de HPLC que regula el caudal de agua líquida introducida y que es arrastrada por un gas inerte, entrando al mezclador con el resto de los gases. Hay que decir también que en este sistema podemos trabajar con dos mezclas gaseosa independientes con la idea de llevar a cabo la activación del sólido mientras se estabiliza la corriente de reacción sin que haya interferencias entre dichas corrientes. En la que hemos llamado corriente de activación, se dispone de H_2 , O_2 y N_2 , para llevar a cabo tratamientos de oxidación o reducción previos a la reacción. En la corriente que hemos llamado de reacción, se tiene la posibilidad de hacer mezclas de H_2 , CO , CO_2 , O_2 , N_2 y H_2O . El recorrido de cada una de las líneas, pasando a través del catalizador o siendo enviado directamente al sistema de análisis, se realiza con una válvula de 6 vías situada en el centro del panel.

Todo el sistema de distribución de gases está construido con materiales de acero (tubings de 1/8 y piezas Swagelok), recubierto con cintas calefactoras que permiten su calefacción para evitar la condensación en los experimentos con agua. Se ha utilizado mullita para cubrir todo el sistema, aislándolo, y así mantener la temperatura constante. El sistema está soportado sobre un panel de policarbonato resistente a temperaturas moderadas.

En el sistema, se ha incluido además un loop de 100 μL que permite introducir pulsos de gases reactivos (o agua) en caso necesario.

Además, el sistema diseñado permite trabajar a presiones mayores a la atmosférica. Para ello cuenta con una válvula de aguja que permite regular la presión en el sistema, y un lector de la misma. Dado que es posible la formación de cierta fracción líquida en la reacción de FT, la corriente de salida de la celda pasa por un condensador refrigerado, cuya refrigeración permite la condensación del agua y distintos productos de FT antes de llegar al sistema de análisis. Además del espectrómetro de masas, se ha acoplado al sistema una sonda de medida de CO_2 .

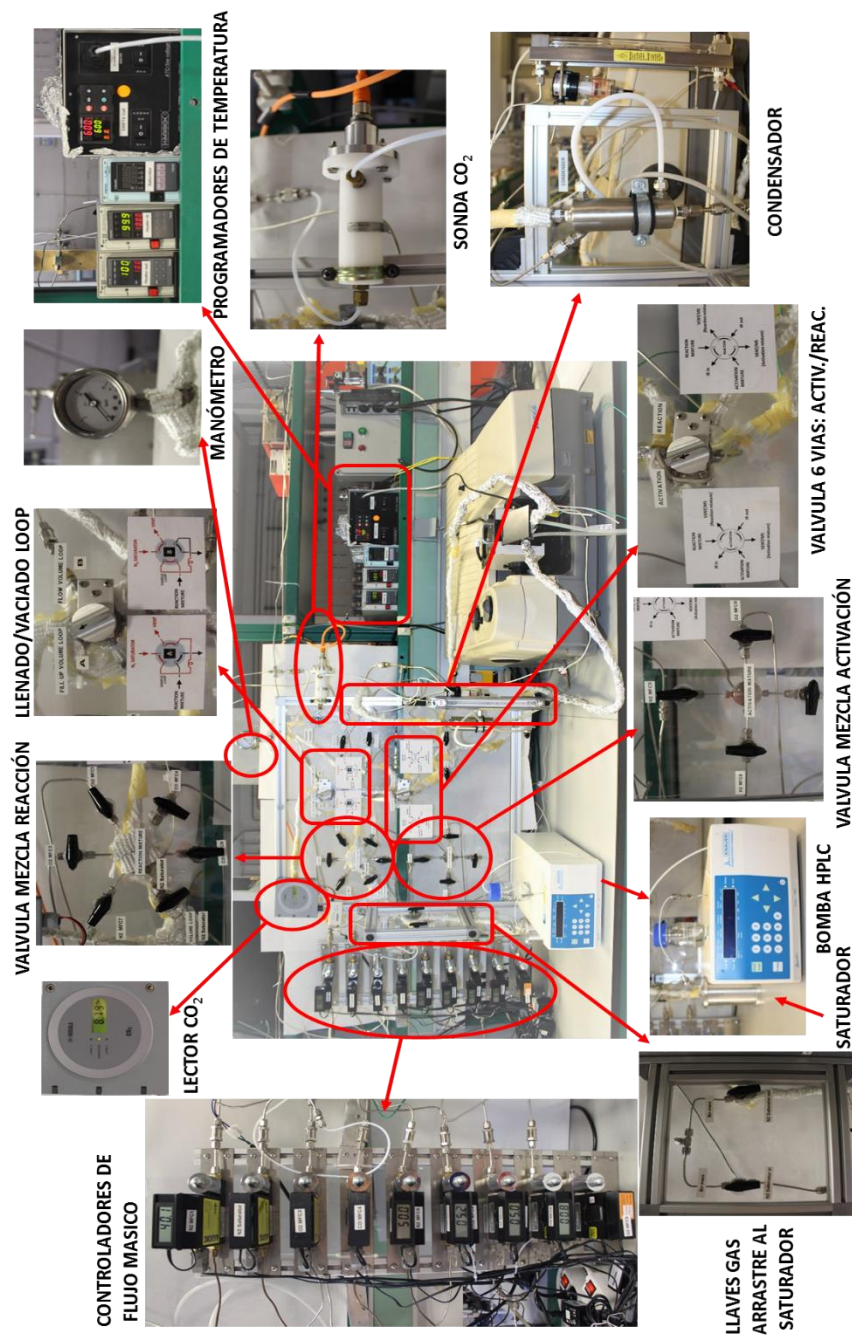


Figura 6. Sistema operando DRIFTS-MS.

H) EQUIPO DE REACCIÓN USADO EN LA SÍNTESIS DE FT

Los estudios de actividad llevados a cabo sobre distintos catalizadores rutenio/alúmina para el proceso de Fischer-Tropsch fueron realizados en el el ICPEES (Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé) de la Université de Strasbourg, en el grupo dirigido por la Profesora Anne-Cécile Roger, durante un periodo de 3 meses de estancia internacional

El montaje experimental (figura 7) está construido en acero inoxidable y es capaz de soportar una presión de hasta 80 bares. Los flujos de gases necesarios para la reacción se regulan mediante controladores de flujo másico BROOKS SLA 5850S con un controlador electrónico BROOKS 0254. Los gases llegan a una cámara mezcladora de gases desde donde la mezcla de ellos se introduce en el sistema. Opcionalmente (válvula de 3 vías), los gases pueden llevarse a un caudalímetro externo que se usa para calibrar los flujos de los distintos gases. Antes de la entrada al reactor, se ha instalado un medidor digital de presión. El catalizador se coloca en la parte central del reactor de lecho fijo, entre capas de lana de cuarzo. Para evitar el descenso de la lana de cuarzo y del catalizador, un tubo de cuarzo hueco (12,5 cm de longitud) se coloca por debajo de la capa inferior de lana de cuarzo. Dicho tubo reposa sobre una rejilla metálica, y en su interior está colocado el termopar.

El reactor está recubierto por una resistencia eléctrica para su calefacción, y posteriormente aislado del exterior por una cubierta de lana de cuarzo. La temperatura es controlada por un regulador PID Minicor ($\pm 1^{\circ}\text{C}$), a través del termopar que está colocado en la parte inferior del reactor. A la salida del reactor hay dos trampas, la primera a temperatura ambiente y la segunda refrigerada con agua a 10°C , que permiten la condensación de la fracción líquida de productos formados durante la reacción. Además, se cuenta con dos trampas adicionales, desmontables, colocadas debajo de las anteriores y que permiten recoger los líquidos contenidos en ellas durante la reacción. Dado que el reactor está trabajando a alta presión, para recoger la fracción líquida se dispone de un sistema adicional que permite la entrada de nitrógeno para subir la presión en las trampas desmontables, hasta igualar a la presión del reactor, y una vez equilibrado todo el sistema, una válvula abre/cierra permite pasar la fase líquida desde la trampa superior hacia la inferior.

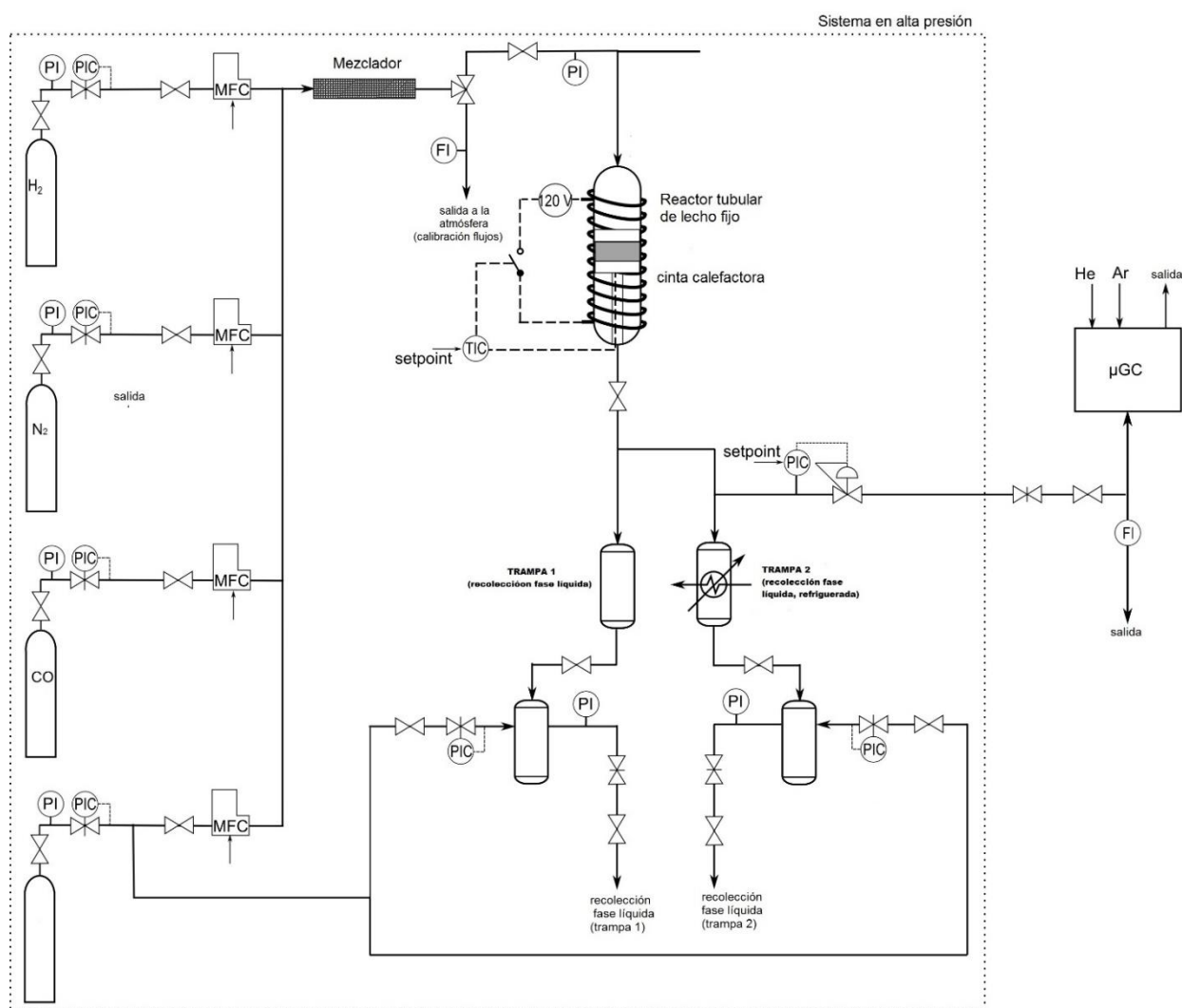


Figura 7. Esquema del sistema de trabajo a alta presión para la medida de la actividad catalítica en FT.

Para introducir agua en el sistema se ha utilizado una bomba de agua GILSON 307 (figura 8). El agua se evapora y se une a la mezcla reactiva antes de su entrada al reactor. Una de las limitaciones de la bomba usada es que proporciona caudales cuyo valor sea múltiplo de 5, por lo que los flujos utilizados han sido 1'5, 1, 0'5 y 0 $\mu\text{L}/\text{min}$ de agua líquida que darían porcentajes de 11, 7'7, 4 y 0% en el flujo gaseoso usado. De todas formas, durante la etapa de reacción los flujos de agua se calibran nuevamente para conocer los valores reales bajo presión, y por tanto, los porcentajes reales de agua introducidos. Antes de la conexión de la bomba con la placa calefactora se ha instalado una válvula de tres vías, de manera que nos permite purgar la bomba y estabilizar el flujo de agua antes de introducirla en el sistema de reacción.

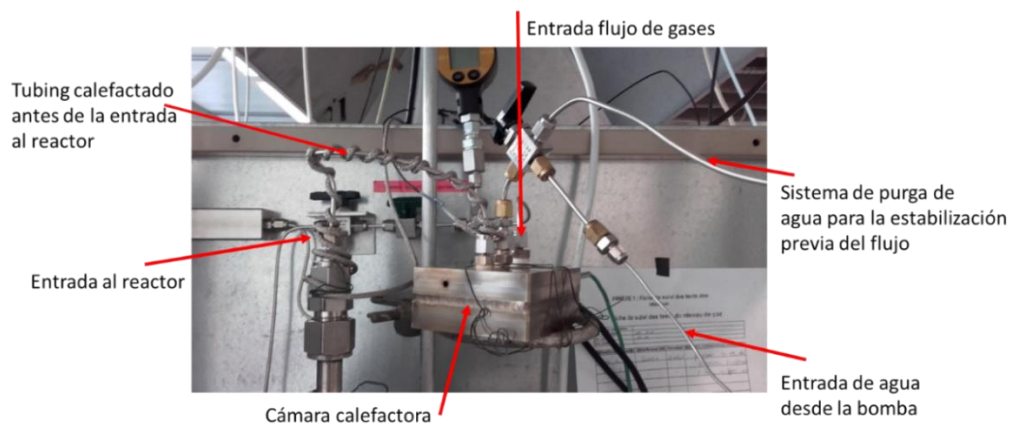


Figura 8. Sistema acoplado al reactor tubular para la entrada de agua vapor a la corriente gaseosa de reacción.

a) Procedimiento experimental

El procedimiento de trabajo seguido se ha esquematizado en la figura 9. Una vez que el catalizador se ha introducido en el reactor, se establece un flujo de hidrógeno (flujo máximo del controlador de 60 ml/min) a temperatura ambiente y se sube la presión hasta 30 bares. Una vez alcanzada la presión de trabajo comienza la etapa de activación, en atmósfera de

hidrógeno (10 ml/min), subiendo la temperatura hasta 400°C (rampa de 10°C/min), y manteniendo esa temperatura durante 2h. Tras la reducción, se deja enfriar el sistema hasta temperatura ambiente, se introduce la mezcla de reacción seca (10 mL/min de H₂, 5 mL/min de CO y 1 mL/min de N₂) a temperatura ambiente, y se deja estabilizar la atmósfera en el interior del sistema (blanco) durante unas 24-30h. La relación H₂/CO se ha mantenido constante en todos los experimentos para que no fuese una variable más a considerar. El nitrógeno se introduce como patrón interno para la medida por cromatografía de la mezcla gaseosa de salida. El proceso de estabilización es lento porque se requiere desplazar 30 bares de hidrógeno por la mezcla de reacción, utilizando un flujo total de 16 ml/min (H₂+CO+N₂). Se utiliza el cromatógrafo de gases para controlar la atmósfera de salida hasta que los flujos sean estables y la relación H₂/CO de salida sea la deseada.

Una vez estabilizada la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se sube la temperatura hasta 200°C (10°C/min). Simultáneamente, se lleva a cabo la estabilización del caudal de agua. Una vez alcanzada la temperatura de trabajo en el reactor, y estabilizado el caudal de agua, se introduce ésta en el sistema. El agua se introduce una vez que se han alcanzado los 200°C para asegurar que no condensa en el interior del reactor. Se deja actuar la reacción durante unos 3-4 días.

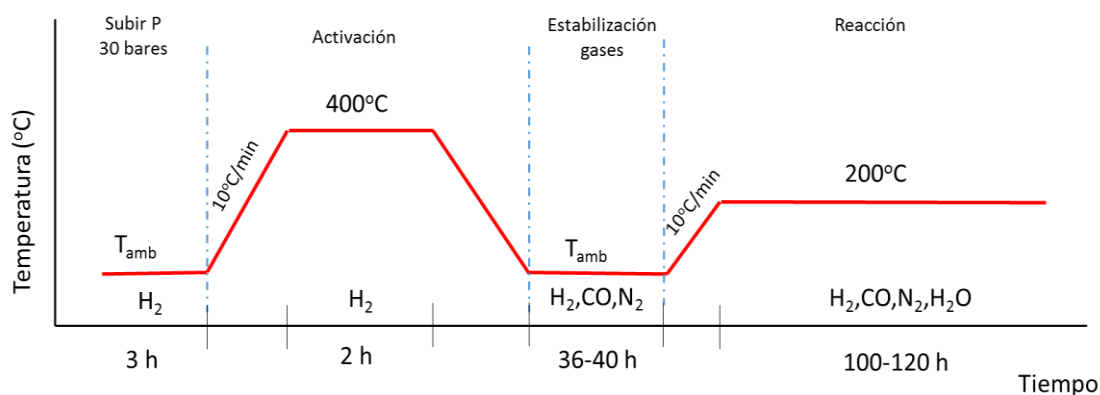


Figura 9. Esquema de las etapas seguidas en los estudios de actividad en la síntesis de Fischer-Tropsch.

b) Análisis de la fracción gaseosa

La corriente gaseosa de salida del reactor se lleva, tras pasar por las trampas de la condensación de líquidos, a un microcromatógrafo SRA 3000, que consta de 4 columnas (denominadas A, B, C y D), con detectores de conductividad térmica. Los productos gaseosos se analizan cada 30min. Las características de cada una de las columnas, los compuestos que pueden detectar así como las condiciones en las que operan (temperatura de la columna, presión y tiempo de inyección) están resumidas en la tabla 2.

Tabla 2. Características y condiciones de operación de las columnas usadas para el análisis de la fase gas.

<i>Columna</i>	<i>Tipo y longitud</i>	<i>Gas portador</i>	<i>Condiciones de trabajo</i>	<i>Productos a analizar</i>
A	MS5A (10 m)	Ar	T ^a : 70°C P: 30 psi t _{iny} : 10 ms	H ₂ , N ₂ , CO, CH ₄
B	PoraplotU (8 m)	He	T ^a : 45°C P: 18psi t _{iny} : 50ms	CH ₄ , CO, C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆
C	OV-1 (14 m)	He	T ^a : 140°C P: 35 psi t _{iny} : 50 ms	HC (C ₂ +) y ROH
D	Stabiliwax DB (10 m)	He	T ^a : 50°C P: 23 psi t _{iny} : 50 ms	HC (C ₇ +) y ROH



Tabla 3. Tiempos de retención determinados para distintos hidrocarburos lineales.

<i>Hidrocarburo</i>	<i>Tiempo de retención (s)</i>
<i>Etileno</i>	52
<i>Pentano</i>	72
<i>Hexano</i>	84
<i>Heptano</i>	113
<i>Octano</i>	155

c) Análisis de la fracción líquida (acuosa y orgánica)

La fase líquida, condensada en las trampas, se analiza con un cromatógrafo de gases *Agilent 6890N*, equipado con un detector de ionización de llama. La fracción acuosa se analizó usando una columna *Solgelwax* (60m x 250 μm x 0,25 μm) y la fracción orgánica con una columna VARIAN CP7443 CP-SIL 5CB (50m x 250 μm x 0,25 μm). Para el análisis de la fase líquida acuosa se utiliza 1-propanol como patrón interno (en un 10% en peso sobre la muestra) y para el de la fracción orgánica el patrón interno usado ha sido 2-propanona (10% en peso). En el cromatógrafo se realizan inyecciones de 1 μl de la mezcla final. Al igual que en el caso anterior, se realizaron inyecciones de una mezcla de hidrocarburos puros (n-pentano, n-hexano y n-octano) junto con el patrón interno para la determinación de los tiempos de retención de cada uno de ellos (tabla 4). Hay que señalar que n-hexano y 1-propanol tienen el mismo tiempo de retención porque poseen el mismo peso molecular. En la figura 11 se muestra un cromatograma a modo de ejemplo, obtenido en la experiencia en la que no se incorpora agua a la corriente de entrada.

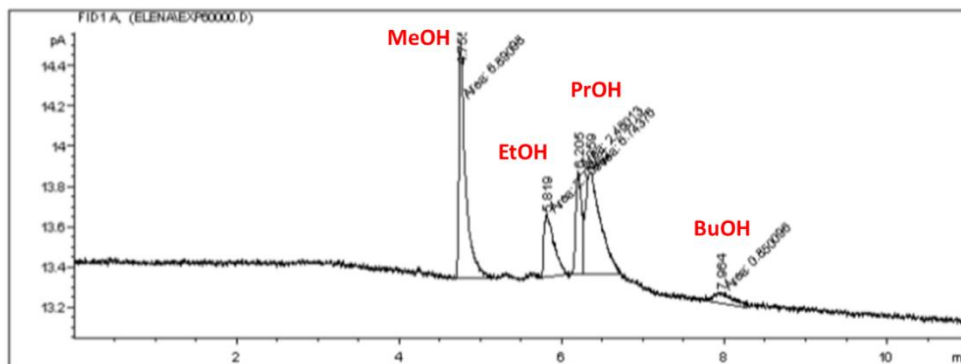


Figura 11. Cromatograma del análisis de la fase acuosa de la experiencia 4 (0% H₂O).

Tabla 4. Tiempos de retención determinados para distintos hidrocarburos lineales

<i>Hidrocarburo</i>	<i>Tiempo de retención (s)</i>
<i>n-pentano</i>	12,51
<i>n-hexano + PI</i>	18,60
<i>n-octano</i>	23,80

BIBLIOGRAFÍA:

- [1] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J.P. Olivier, App.Chem. 87 (2015) 1051–1069.
- [2] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Catal. Today 41 (1998) 207–219.

BLOQUE I

ESTUDIO DE UN CATALIZADOR MODELO RU/Al₂O₃ PARA LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL SOBRE EL PROCESO DE FISCHER-TROPSCH

INDICE Capítulo 1:

	<u>Página</u>
1.1.- ORIGEN DEL PROCESO DE FISCHER-TROPSCH	84
1.2.- FUNDAMENTOS DEL PROCESO DE FT	87
□ Mecanismo del proceso de síntesis	87
□ Distribución de productos en la síntesis de Fischer-Tropsch:	88
□ Reacciones de formación de los productos de FT:	92
1.3.- CATALIZADORES EMPLEADOS	94
1.4.- INFLUENCIA DE VARIABLES	96
1.5.1. TAMAÑO DE PARTÍCULA METÁLICA	96
1.5.2. POROSIDAD DEL SOPORTE	98
1.5.3. PRESENCIA DE AGUA	99
1.5.- BIBLIOGRAFÍA	103

1.1.- ORIGEN DEL PROCESO DE FISCHER-TROPSCH

La síntesis de Fischer-Tropsch fue desarrollada por los químicos alemanes Franz Fischer y Hans Tropsch entre 1920 y 1925 en el instituto de investigación del carbón de Mülheim an der Ruhr (Alemania). Se trata de una reacción de formación de hidrocarburos a partir de una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, conocida como gas de síntesis. Es un proceso complejo, de reacciones primarias y secundarias, que a grandes rasgos puede describirse como un proceso de polimerización de unidades de CH_x . Para lo cual se requieren de condiciones de presión y temperatura elevadas, además del uso de un catalizador.

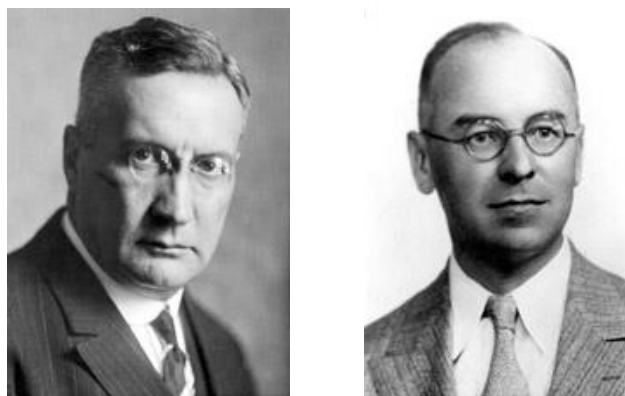


Figura 1.1. Fotografías de Franz Fischer (izquierda) y Hans Tropsch (derecha) descubridores del proceso de producción de hidrocarburos a partir de gas de síntesis que lleva su nombre.

Los productos principales del proceso son parafinas lineales y α -olefinas, así como productos oxigenados. El porcentaje en el que se obtienen cada uno de estos productos depende de las condiciones de operación: presión, temperatura, catalizador empleado, naturaleza del metal y del soporte, así como de la relación H_2/CO con que se alimenta el reactor. Esta relación depende de la procedencia del gas de síntesis (también denominado *syngas* o *Synthesis gas*), que puede obtenerse por gasificación de carbón, a partir de gas natural o de biomasa.

Este método de síntesis de hidrocarburos fue industrializado hacia 1936, experimentando un gran auge durante la Segunda Guerra Mundial (1939-1945). Durante el conflicto bélico los alemanes usaron este proceso de FT para producir su propio combustible, debido a la escasez de petróleo, y a las grandes reservas de carbón con las que contaba el país [1]. El proceso implicaba la gasificación previa del carbón a altas temperaturas (aprox. 1100°K), para obtener el gas de síntesis.

Por aquellos años, Alemania contaba con nueve plantas en operación, que llegaron a producir $660 \cdot 10^3$ T/año, pero al finalizar la guerra las plantas dejaron de producir [2,3]. Entre 1944 y 1945, las plantas alemanas resultaron muy dañadas por los bombardeos y la mayoría fueron desmanteladas después de la guerra. Se cuenta que los científicos alemanes que habían trabajado en el proceso FT fueron capturados por los americanos y enviados a trabajar en EE.UU. Pero el programa estadounidense sobre la síntesis FT se abandonó en 1953.

A lo largo de la historia, la producción de hidrocarburos mediante la síntesis de Fischer-Tropsch ha sufrido continuas subidas y bajadas, ya que su aplicabilidad está fuertemente influenciada por la situación del petróleo en cada momento de la historia. Durante los años 50 se desarrolló la primera planta FT en Brownsville (TX) que usaba gas de síntesis obtenido a partir de metano, con una capacidad de $360 \cdot 10^3$ T/año, pero cerró debido a un aumento del precio de dicho gas [1]. En esos mismos años se creó otra planta en Sasolburg (Sasol 1), en la Sudáfrica del apartheid que para hacer frente a un embargo internacional de petróleo, recurrió a sus grandes reservas de carbón. La empresa South African Synthetic Oil Ltd. (Sasol) fue fundada con el objetivo exclusivo de producir hidrocarburos líquidos a partir de carbón y desarrolló sus propios procesos. Ya en el año 2003, Sasol producía el 41% de los combustibles de automoción consumidos en Sudáfrica.

La crisis mundial del petróleo que se produjo en la década de los 70 empujó a algunos países y empresas occidentales a investigar de nuevo fuentes alternativas de producción de combustibles líquidos; esto propició por parte de SASOL la construcción de dos nuevas plantas, mayores que la inicial, igualmente basadas en el carbón para la producción del gas de síntesis (Sasol 2 y Sasol 3), en Secunda. Dichas plantas estuvieron operativas en 1980 y

1982, cuando el precio del barril del petróleo excedía los 30\$. La producción combinada de las tres plantas de SASOL en aquella época estaba en torno a $6000 \cdot 10^3$ T/año [1].

Por los años 1992/93 se pusieron en funcionamiento dos plantas más, en Mossas (Sudáfrica) y Bintulu (Malasia). En este caso el gas de síntesis no proviene de carbón, sino del reformado de gas natural por lo que se habla de proceso *Gas-to-Liquids* (GTL), para distinguirlo del *Coal-to-Liquids* (CTL) practicado en Alemania y Sudáfrica. En aquella época el precio del barril de petróleo llegó a descender hasta los 10\$/barril, por lo que en principio no resultaron muy rentables, hasta que hacia 1999 se produjo un drástico aumento en el precio del petróleo que alcanzó nuevamente los 30\$/barril. Parece que este alarmante aumento estuvo relacionado con las políticas medioambientales debido a los altos niveles de gas natural que se encuentran en las bolsas petrolíferas y que solía ser quemado. Este hecho fue uno de los que propició la construcción de nuevas plantas GTL para dar salida a dicho gas natural.

Podemos ver que a lo largo de la historia el interés por este método de síntesis ha sufrido diferentes altibajos; no debemos olvidar que la viabilidad económica del proceso de Fischer-Tropsch depende del precio del petróleo y este ha sufrido numerosas variaciones en las últimas décadas. Sin embargo, el interés de los investigadores ha ido en aumento a lo largo de los años. Este hecho se refleja en la figura 1.2., donde se representa el número de publicaciones relacionadas con el proceso de FT desde su descubrimiento.

Este creciente interés hay que asociarlo a la cada vez más estricta, normativa medioambiental vigente en los países desarrollados y a las previsiones sobre las reservas de petróleo. Por un lado, la posibilidad de obtener gas de síntesis a partir de biomasa, supone la obtención de combustibles líquidos de origen renovable, en buena sintonía con la disminución de las emisiones de CO₂ exigidas por los gobiernos. Por otro lado, la naturaleza de los combustibles líquidos obtenidos mediante la síntesis de FT es similar a los procedentes del petróleo, por lo que a su uso en automoción se refiere, probablemente el campo de mayor consumo, no requiere la modificación drástica del parque móvil actual.

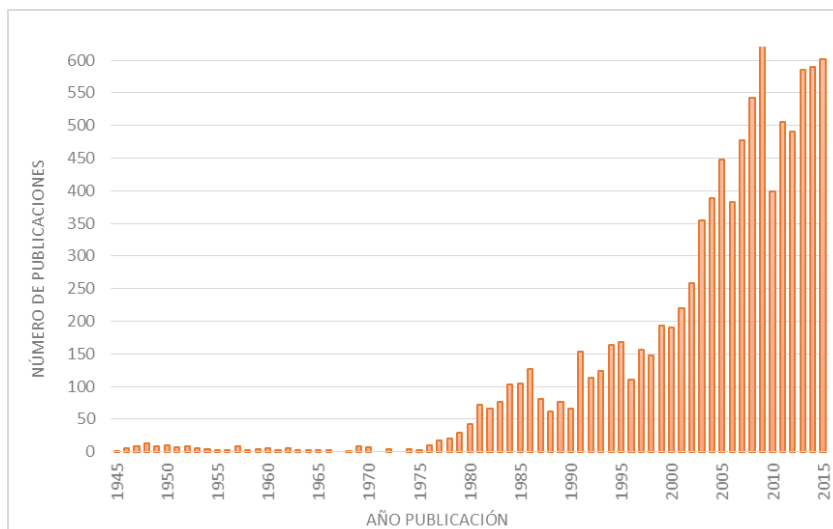


Figura 1.2. Evolución del número de publicaciones relacionadas con la síntesis de Fischer-tropsch desde su descubrimiento. Fuente Web of Science.

1.2.- FUNDAMENTOS DEL PROCESO DE FT

- **Mecanismo del proceso de síntesis**

De manera general, se puede decir que la reacción de FT consta de tres etapas. La etapa de iniciación en la que se produce la adsorción del CO y la formación del monómero CH_x , seguida de una etapa de propagación a través del acoplamiento de estas especies CH_x y la etapa de terminación de la cadena y desorción del hidrocarburo formado.

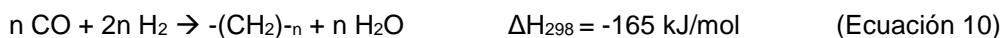
El mecanismo por el que ocurre el proceso no se conoce con exactitud hasta la fecha, aunque a lo largo de la historia se han postulado diferentes mecanismos [4], los cuales no llegan a ser excluyentes entre sí, e incluso hay quienes proponen la coexistencia de varios de

ellos para poder explicar los distintos resultados observados experimentalmente. Estos mecanismos son:

- **el mecanismo del carburo**, propuesto inicialmente por los descubridores Fischer y Tropsch [5], y que continúa siendo aceptado. Implica la adsorción del CO sobre la superficie del catalizador y su posterior disociación dando especies C^* y O^* . El carbono adsorbido (C^*) reacciona con hidrógeno adsorbido (H^*) y forma el monómero CH_2 . El crecimiento de la cadena se produce por la polimerización de estas unidades de CH_2 . El hidrógeno también puede reaccionar con las especies O^* y producir agua, producto de la reacción. Finalmente, la terminación de la cadena puede ocurrir por adición de H_2 , dando como productos parafinas lineales, o por eliminación de H_2 , originando olefinas.
- **el mecanismo de hidroxicarbenos**, propone la formación de un hidroxicarbeno como intermedio de reacción, el cual se forma por hidrogenación parcial del CO adsorbido pero no disociado. El enlace C-C se produce por condensación de unidades de hidroxicarbenos, con la consiguiente eliminación de H_2O . La ventaja de este mecanismo es que explica la formación de compuestos oxigenados, los cuales no se contemplan en el mecanismo anterior.
- **el mecanismo de inserción de CO**: el crecimiento de la cadena tiene lugar por inserción de CO en un enlace metal-cadena alquílica, generando un intermedio carbonílico ($M-CO$).
- **mecanismo de disociación de CO adsorbido asistida por hidrogeno adsorbido**: considera que la para que la molécula de monóxido de carbono se disocie sobre la superficie catalítica es necesaria la presencia de hidrógeno [6,7].
- **Distribución de productos en la síntesis de Fischer-Tropsch:**

De manera general, la reacción de síntesis de hidrocarburos por FT puede expresarse según la ecuación 10; aunque como veremos a continuación, hay muchas reacciones que

deben considerarse para la obtención de los diferentes tipos de productos (parafinas, olefinas, productos oxigenados, etc).



La entalpía del proceso nos indica que se trata de un proceso altamente exotérmico.

El proceso de síntesis de hidrocarburos de FT es considerado como un proceso de polimerización [8], ya que el crecimiento de la cadena carbonada tiene lugar por la adición sucesiva de unidades de monómero a la misma. El hecho, observado experimentalmente, de que la fracción molar de productos disminuya de forma exponencial con el número de carbonos de la cadena, se ha relacionado con las reacciones de formación de polímeros.

El modelo básico utilizado para describir la distribución de productos en FT es el conocido como modelo de Anderson-Schulz-Flory (ASF), que describe la formación de las cadenas carbonadas como el resultado de una adición sucesiva de monómeros tipo C1 [8–10]. Según este modelo, se define la probabilidad de crecimiento de cadena para pasar de n a $n+1$ átomos de carbono (α), un parámetro adimensional, comprendido entre 0 y 1, cuyo valor proporciona información sobre la proporción de cadenas ligeras/ pesadas formadas en la síntesis. De manera que, a mayor valor de α , más pesados serán los hidrocarburos formados. En la siguiente gráfica se muestra el porcentaje en peso de hidrocarburos en función del valor de dicho parámetro α , donde puede observarse que a medida que crece α los hidrocarburos más ligeros (CH_4 y cadenas $\text{C}_2\text{-C}_5$) pierden importancia en beneficio de cadenas más largas (C_{5+}).

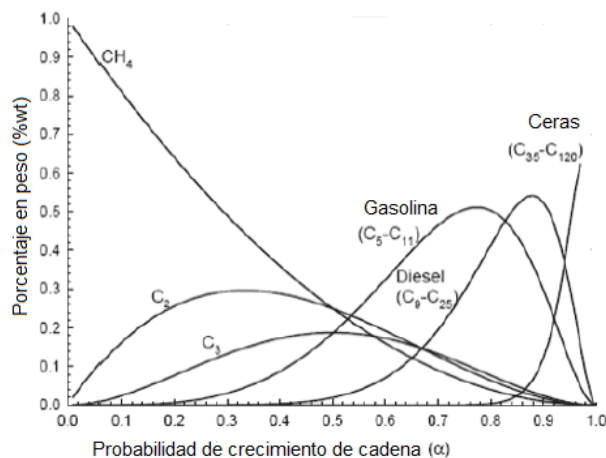


Figura 1.3. Selectividad a distintos productos en función de α de acuerdo al modelo de ASF.

Matemáticamente, el modelo ASF se representa a través de una sucesión de ecuaciones, donde la fracción molar (m_n) de un hidrocarburo con n átomos de carbono está relacionada con la probabilidad de crecimiento de cadena (α) por la ecuación:

$$m_n = (1 - \alpha) \cdot \alpha^{(n-1)} \quad \text{Ecuación 11}$$

$$\text{donde } m_n = \frac{w_n}{n} = \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha} \cdot \alpha^n \quad \text{Ecuación 12}$$

tomando logaritmos a ambos lados de la ecuación:

$$\log \frac{w_n}{n} = n \cdot \log \alpha + \log \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha} \quad \text{Ecuación 13}$$

La representación del $\log (w_n/n)$ frente al número de átomos de carbono (n) dará lugar a una línea recta cuya pendiente es $\log \alpha$.

Desde un punto de vista cinético, el factor α está relacionado con la velocidad de crecimiento de cadena (r_p) y la velocidad de terminación (r_t) a través de la siguiente ecuación [8]:

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad \text{Ecuación 14}$$

Pero esta situación ideal no se ajusta a las representaciones obtenidas a partir de datos experimentales, ya que, muy de lejos, la variación del $\log (w_n/n)$ frente a n se corresponde con una línea recta.

La selectividad hacia los distintos productos que se obtienen en el proceso de FT está fuertemente influenciada por las condiciones de operación en las que se lleva a cabo la reacción. De esta manera, un aumento de temperatura se traduce generalmente hacia la formación de hidrocarburos más ligeros (α es más pequeña), con independencia de la naturaleza del metal empleado (Fe, Co o Ru); mientras que un incremento en la presión de trabajo está asociado con una mayor producción de hidrocarburos pesados (mayor valor de α). Por otro lado, la relación H_2/CO también repercute en la naturaleza de los hidrocarburos que se forman, de manera que a mayor relación (mayor presión de hidrógeno) se favorecen las reacciones de terminación de cadena y por tanto se obtienen productos de menor peso molecular.

Además, las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción también tienen su influencia sobre la conversión de CO. La conversión de monóxido de carbono es, por definición, la cantidad de CO transformado en productos respecto al CO alimentado en el flujo de gas de síntesis:

$$\% \text{ conversión CO} = \frac{n^\circ \text{ moles CO transformados}}{n^\circ \text{ moles CO iniciales}} \quad \text{Ecuación 15}$$

Cuando se hace habla de reacciones secundarias dentro del proceso de Fischer-Tropsch, no sólo se hace referencia a las llamadas “reacciones no deseadas”, sino que también abarca reacciones que se producen sobre los hidrocarburos previamente formados: *hidrogenación, readsorción, cracking y/o hidrogenolisis*. Estas reacciones van a afectar a la distribución de los productos, y por tanto, al consumo del monóxido de carbono. Las reacciones de *craqueo* e *hidrogenolisis* son reacciones indeseadas de los hidrocarburos, y están favorecidas al aumentar la temperatura, mientras que se inhiben cuando la presión de

CO es más alta. Uno de los modelos diseñados para explicar el aumento de la producción de hidrocarburos más pesados en determinadas condiciones, se basa en la suposición de que las α -olefinas primarias se readsorben en determinadas condiciones (influencia de P, T y P_{H_2O}), compitiendo por los sitios activos de la superficie con los intermedios de reacción tipo metilo (CH_x), de manera que se disminuye la tendencia hacia las reacciones de hidrogenación que darían lugar a la formación de metano e hidrocarburos más ligeros.

Según el nivel de conversión alcanzado durante la reacción, el tipo y la extensión en que ocurren las reacciones secundarias varía [11]. Así, un aumento del grado de conversión de CO, lleva asociado un descenso de la selectividad a CH_4 , un incremento en la selectividad hacia C_{5+} y una disminución de la relación entre olefinas y parafinas, estos dos últimos parámetros asociados con una mayor readsorción de olefinas y con un incremento del tiempo de contacto con la superficie.

Y finalmente el agua, producto del proceso de síntesis, también tiene una fuerte influencia en la distribución de productos y en la conversión de CO que se alcance en la reacción. La influencia de este parámetro no está completamente clara, de manera que en la bibliografía pueden encontrarse explicaciones diferentes. Su papel será discutido al final del presente capítulo.

- **Reacciones de formación de los productos de FT:**

Como se ha indicado anteriormente, la distribución de productos obtenida en el proceso de síntesis está directamente relacionada con la relación en que se alimentan los reactivos (H_2 y CO) al reactor, las condiciones de operación y el catalizador utilizado. Las ecuaciones siguientes resumen las reacciones que pueden ocurrir dentro del reactor para dar lugar a los diferentes productos de FT [8,12,13]. De acuerdo a la estequiometría de las mismas, la formación de metano se verá favorecida por una relación H_2/CO igual a 3 o superior; mientras que si esta relación es 2, o próxima a ella, se favorece la formación de olefinas, parafinas y alcoholes.

- **Metanación:** $3 \text{ H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ Ecuación 1
- **Formación de parafinas:** $(2n+1) \text{ H}_2 + n \text{ CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{ H}_2\text{O}$ Ecuación 2
- **Formación de olefinas:** $2n \text{ H}_2 + n \text{ CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n \text{ H}_2\text{O}$ Ecuación 3
- **Formación de metanol:** $2 \text{ H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ Ecuación 4
- **Formación alcoholes superiores:** $2n \text{ H}_2 + n \text{ CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1) \text{ H}_2\text{O}$ Ecuación 5

Por otro lado, entre las reacciones que podrían llamarse “no deseadas” y que hacen disminuir la selectividad hacia los productos de interés [12]. Algunas de estas reacciones son:

- **Water gas shift:** $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ Ecuación 6

El agua que se forma como subproducto del proceso de síntesis puede reaccionar con el CO y oxidarlo, aumentando así el contenido de hidrógeno y disminuyendo el de CO. Esta reacción cambia la proporción de H₂/CO del medio con los correspondientes cambios en la selectividad y en el rendimiento de reacción.

- **Reacción de Boudouard:** $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ Ecuación 7

El monóxido de carbono puede sufrir una dismutación, produciéndose dióxido de carbono y carbón residual que queda en la superficie catalítica, lo cual posiblemente repercuta en la reactividad del catalizador, debido a la modificación que sufren los sitios de adsorción.

- **Deposición de coke:** $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ Ecuación 8

Otra reacción que dará lugar a la formación de depósitos carbonosos, se debe a la interacción del monóxido de carbono con hidrógeno para producir agua, que lleva implícito la disociación de la molécula de CO.

1.3.- CATALIZADORES EMPLEADOS

Como hemos dicho, además de las condiciones en las que se lleve a cabo la reacción, la naturaleza del metal empleado en los catalizadores juega un papel determinante. Los metales activos en FT son los elementos de los grupos 8 al 10, especialmente Fe, Co y Ru.

El hierro y el cobalto son los más estudiados, debido fundamentalmente a su bajo precio. El hierro se caracteriza por su amplia distribución de productos, aunque presentan el inconveniente de que son activos en la reacción de Water Gas Shift (WGS), favoreciendo la producción de CO_2 . Los catalizadores comerciales de hierro que se utilizan en la actualidad para el proceso de FT están generalmente promocionados con potasio (K) [4,14]. Los metales alcalinos, en este caso el potasio, se adicionan al catalizador con el objetivo de mejorar la selectividad de la reacción hacia la formación de hidrocarburos de mayor peso molecular, mientras que su impacto en la producción de metano no es significativo. J. Yang y col. [11] estudiaron catalizadores Fe/SiO_2 con distintas cantidades de K incorporadas, y señalan que la selectividad hacia metano permanece constante cuando la conversión de CO es menor del 70% (para relaciones H_2/CO entre 0,5 y 0,8). Hasta el momento se desconoce el mecanismo a través del cual el potasio aumenta la probabilidad de crecimiento de cadena, a la vez que disminuye la selectividad hacia metano. B. Graf y col. [15] proponen que el metano se forma por dos vías, una más rápida, cuya velocidad se ve fuertemente reducida por la presencia de K en el catalizador, y otra más lenta, en la que el potasio no interviene. Parece que la función del elemento alcalino no es propiciar la formación de enlaces carbono-carbono, sino mantener adsorbidos en la superficie los intermedios de reacción, y de esta manera se favorece el crecimiento de la cadena carbonada [16]. Los efectos son independientes de la naturaleza del metal alcalino empleado (Na, K, Rb, Cs), a excepción del litio.

Además, el hecho de que los catalizadores de hierro sean susceptibles a la oxidación del monóxido de carbono por el agua (reacción de WGS) también condicionará significativamente tanto la selectividad a metano, y por ende a los hidrocarburos superiores, como la conversión del propio proceso. Se ha observado que se propicia la reacción de *water gas shift* cuando las conversiones de CO son superiores al 70% [11], esto es debido a la

formación de agua asociada a la propia naturaleza de la reacción; y además, de forma paralela se produce un incremento de la selectividad a metano, consecuencia de un aumento de la relación H^*/CO^* . Por otro lado, se ha observado que la incorporación de CO_2 al flujo de reacción produce el efecto contrario, se consigue reducir la reacción de WGS, a través de la denominada “Reverse WGS” ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$), a la vez que se disminuye la producción de CH_4 [17].

Los catalizadores de cobalto también han sido ampliamente estudiados [18–21], probablemente por su menor coste económico en comparación de otros metales como el rutenio, aunque también por algunas de sus propiedades como su baja actividad en la reacción de WGS en comparación con los catalizadores de hierro.

El rutenio es el metal más activo en FT. Ya en el año 1975 Dalla-Betta y Vanice [22,23] establecieron que el rutenio es altamente activo en el proceso de hidrogenación de CO. La posición de este elemento en la tabla periódica (grupo 8) le otorga propiedades que hacen que la adsorción de CO pueda ocurrir disociativamente o adsorberse de forma molecular [24]. Incluso es posible que dicha hidrogenación bajo determinadas condiciones pueda tener lugar a través de intermedios oxigenados.

Los principales motivos del uso del Ru son su especialmente alta actividad específica por la síntesis de metano y su alta selectividad hacia la formación de cadenas de hidrocarburos [25].

Los catalizadores de Ru son capaces de producir hidrocarburos de alto peso molecular en condiciones más suaves de temperatura ($<150^\circ C$) y presión ($>100\text{bar}$) que otros metales. Sin embargo, el gran inconveniente de este metal en cuanto a su aplicación industrial es su elevado coste y escasa disponibilidad, y esto hace que sea el menos estudiado. Por ello, es necesario maximizar su eficiencia en términos de actividad y producción de hidrocarburos, con el objetivo de hacer el proceso más competitivo a nivel industrial respecto a los procesos que operan con Fe o Co.

Los catalizadores de cobalto y rutenio utilizados para la síntesis de FT presentan algunas similitudes que es necesario señalar, y que los diferencian de los catalizadores de hierro. Por un lado, tanto los catalizadores de Co como de Ru muestran una clara relación

entre la selectividad hacia metano y el grado de conversión de CO, de manera que para conversiones comprendidas entre el 20-80%, se aprecia un descenso en la formación de CH₄. La producción de metano (producto gaseoso) es utilizada como herramienta para seguir la evolución del proceso, de manera que si ésta es muy elevada es indicativo de que las condiciones de operación están favoreciendo la formación de los hidrocarburos más ligeros, en detrimento de los más pesados. Es por ello que éste parámetro tiene tanta importancia y se hace tanto hincapié en él. Además, ambos tipos de catalizadores comparten la fuerte influencia que tiene la selectividad a metano respecto de las condiciones de presión y temperatura en las que se lleva a cabo el proceso. Esta influencia es debido a que las condiciones de operación van a propiciar, o no, la preferencia a determinadas reacciones secundarias, como la readsorción α -olefinas, que se ha demostrado, están relacionadas con el incremento del peso molecular de los hidrocarburos que se producen [11].

Estudios más recientes han revelado que la hidrogenación del CO depende del centro metálico en el que éste se adsorba: en los defectos (esquinas y bordes) esta energéticamente más favorecida la disociación directa de CO, mientras que en las terrazas es predominante la disociación asistida por H adsorbido [26].

1.4.- INFLUENCIA DE VARIABLES

1.5.1. TAMAÑO DE PARTÍCULA METÁLICA

El tamaño de las partículas metálicas del catalizador es otro de los parámetros clave en el proceso de FT. Se requiere un tamaño mínimo de partículas de para que el catalizador sea activo en FT [24]. Los estudios realizados por distintos investigadores ponen de manifiesto que existe un rango óptimo de partícula metálica en el cual la reacción de síntesis de hidrocarburos alcanza sus valores más altos. Pero este tamaño óptimo de partícula depende obviamente del metal que estemos considerando.

En el caso de catalizadores de cobalto podemos encontrar resultados diferentes en la bibliografía; mientras que Bezemer y col. [27] estudiaron catalizadores de cobalto con tamaños de partículas comprendido entre 2,6 y 27 nm y determinaron que el TOF_{Co} no se ve afectado por el tamaño de partícula metálica para clusters de Co mayores de 6-8 nm. Por otro lado, Den Breejen y col. [28] establecen un alto e irreversible cubrimiento superficial de moléculas de CO para partículas pequeñas de Co, asociado a la alta concentración de sitios superficiales de baja coordinación. Se considera que la disminución de la velocidad de consumo de CO en las partículas pequeñas es consecuencia de dos efectos, por un lado el bloqueo de los sitios en esquinas y bordes y por otro, de la baja actividad intrínseca de los sitios en las terrazas superficiales. A través de estudios SSITKA (steady-state isotopic transient kinetic analysis) [18] se ha conseguido confirmar la presencia de especies superficiales con un fuerte enlace carbón-oxígeno que bloquean los sitios superficiales activos para la reacción de FT. Recientemente, Prieto y col. [29] han establecido un tamaño óptimo de 10nm para clusters de Co soportados en zeolitas. Según sus estudios, tamaños de clusters mayores (hasta 141 nm) no exhiben diferencias significativas en la actividad; y tamaños de partículas menores muestran menor actividad debido a la formación de partículas de cobalto parcialmente oxidadas en la intercara cobalto-soporte.

En el caso de los catalizadores de rutenio para FT los estudios son bastante más escasos. Algunos autores como Iglesia [30] y Dalla Betta [22] establecen que no hay una relación entre la velocidad de reacción y el tamaño de partícula de Ru. Sin embargo, Kang y col. [31] establecen un tamaño óptimo de rutenio de 7 nm para la velocidad de hidrogenación y la producción de hidrocarburos pesados, para clusters de rutenio depositados en nanotubos de carbono. Gonzalez-Carballo y col. [32] estudiaron el efecto del tamaño de partículas de rutenio, determinando un tamaño óptimo entre 4-10 nm en el cual el TOF para H_2 y CO aumenta con el tamaño de partícula, permaneciendo constante para partículas por encima de 10 nm. Igualmente, observan una disminución de la actividad para partículas pequeñas, que asocian a la fuerte adsorción de las especies superficiales y el correspondiente bloqueo de los sitios activos.

1.5.2. POROSIDAD DEL SOPORTE

Entre los muchos parámetros que intervienen en este proceso complejo de síntesis de hidrocarburos, la porosidad del soporte, es decir, el diámetro de sus poros, parece tener una notable influencia en la velocidad de reacción y en la distribución de los productos que se obtiene. Si bien parece quedar claro que la porosidad afecta al proceso, lo que no está tan claro es cómo lo hace. En este sentido, en la bibliografía pueden encontrarse numerosos estudios, en los que para explicar los resultados experimentales, los diferentes autores proponen distintas ideas.

Una de las explicaciones más extendidas relaciona este efecto con fenómenos transporte de masa, es decir, con la difusión de los reactivos hacia el interior de los poros, cuando estos pueden encontrarse llenos de agua o de los hidrocarburos líquidos formados durante la reacción. Así, se establece que el hidrógeno, por ser una molécula más ligera y pequeña que el CO, difunde más rápidamente hacia el interior de los poros, haciendo que aumente la relación hidrógeno/monóxido de carbono en las proximidades de los sitios activos, conduciendo a la producción de hidrocarburos más ligeros. En este argumento han basado sus resultados algunos autores como Anderson y col. [33], quienes obtuvieron un aumento en la selectividad a metano como consecuencia de una disminución del diámetro de poro.

Por el contrario, otros autores han demostrado que no existen fenómenos de transferencia de masa a los que puedan atribuirse los hechos experimentales. Lapszewics y col. [34] llevaron a cabo medidas de quimisorción de H^* y CO^* en el equilibrio, y encontraron una variación en la relación H/CO en superficie, que como están medidas en el equilibrio, no pueden ser atribuidas a fenómenos de difusión. Ellos lo atribuyen a cambios en los patrones de adsorción de hidrógeno y monóxido de carbono.

Esta idea es también apoyada por Reuel y col. [35], quienes hablan de cambios en la estequiometría de adsorción del CO en función del tamaño de partícula de los catalizadores de cobalto que estudian, y como consecuencia, se modifica la capacidad del propio catalizador para la adsorción del CO (cambios en la relación H/CO) en función del tamaño de los poros. Y es que parece quedar demostrado que la porosidad del soporte repercute en el tamaño de

las partículas del metal. Khodakov y col. [36] a través de estudios de DRX y XPS han demostrado que el tamaño de las partículas de cobre aumenta cuando el diámetro promedio de los poros crece.

El equipo de E.Iglesia establece que la porosidad del soporte influye solamente en la selectividad a los productos [30], pero no en la actividad. De sus estudios deducen que la selectividad hacia hidrocarburos de cadena larga aumenta debido a que la readsorción de α -olefinas se ve favorecida cuando se tienen poros de mayor tamaño. Este hecho está motivado por el aumento del tiempo de residencia de los productos en el interior de los poros, el cual sí depende del diámetro de los mismos. La misma idea es compartida por Vanhove et al. [37].

1.5.3. PRESENCIA DE AGUA

Unos de los aspectos que genera cierta controversia es el papel que desempeña el agua en la síntesis de Fischer-Tropsch, que como sabemos, es un subproducto y por tanto su presencia es intrínseca al proceso. El agua es el primer producto oxigenado procedente de dicha síntesis, es la forma en la que los átomos de oxígeno procedentes de la disociación del CO son eliminados [38,39]. La presencia de agua, tanto la producida en la propia reacción, como la que puede añadirse al flujo de reactivos, afecta al grado de conversión del gas de síntesis, la selectividad de hidrocarburos, la probabilidad de crecimiento de cadena (α) e incluso el tiempo de vida del catalizador. Esto es debido a que puede modificar la superficie y en consecuencia afectar al grado de adsorción del *syngas* sobre la misma, la iniciación de cadena y el crecimiento de la misma, la metanación, y el proceso de hidrogenación hacia la formación de parafinas u olefinas.

Algunos autores establecen que su presencia tiene un papel meramente difusional, de manera que proponen que concentraciones elevadas de agua pueden impedir, o dificultar al menos, la difusión de los reactivos al interior de los poros y de esta manera bloquear o ralentizar la síntesis [40,41]; mientras que otros autores consideran que el agua participa en el propio mecanismo de reacción [42] y explican que su actuación como agente de

hidrogenación “extra” resulta favorable puesto que puede aumentar la conversión de CO y la selectividad a C₅+.

Los efectos asociados al agua son bastantes complejos y dependen de diversos factores como su concentración, el soporte, la naturaleza del metal y la carga del mismo, el uso de promotores, el procedimiento de síntesis del catalizador utilizado, el tipo de reactor utilizado y/o las condiciones de trabajo (presión y temperatura, composición del gas de síntesis, tiempo de residencia en el reactor) [21].

La presencia de agua sobre catalizadores de hierro tiene un efecto claramente desactivante, debido a que este metal es susceptible de ser oxidado por las moléculas de agua que se depositan en su superficie, originando óxido de hierro [39,43–45]. A pesar de ello, en términos de selectividad, los trabajos publicados establecen que en catalizadores de hierro la selectividad hacia los distintos productos no se ve afectada por la misma [42,46,47].

En el caso de los catalizadores de cobalto parece que no está tan claro el efecto que provoca el agua en términos de conversión y selectividad, ya que hay estudios con resultados contrapuestos. Hay trabajos en los que se observa un incremento de la actividad de catalizadores de Co en presencia de agua [39,40,43], otros en los que su presencia no produce ningún efecto detectable [20,44,48,49] y otros en los cuales el agua provoca una disminución de la actividad en FT [19,50]. El efecto positivo del agua se ha explicado en términos de difusión, argumentándose que su presencia facilita el transporte intrapartícula tanto de reactivos como de productos [39], dado que la difusión en agua mejora respecto a la difusión en hidrocarburos líquidos. Por el contrario, quienes hablan de disminución de la actividad catalítica de los catalizadores de cobalto en presencia de agua atribuyen el efecto a la formación de óxidos de cobalto o a la formación de compuestos soportados de cobalto irreducibles. Según estos autores, la oxidación de los sitios de cobalto depende de la presión parcial de agua y del tamaño de los clúster de cobalto, así como del tamaño de los poros del soporte [21]. Además, una mayor dispersión de las partículas de cobalto inhibe el efecto negativo que pueda tener el agua en el proceso. Para ello se adicionan promotores que aseguren una buena dispersión del metal.

Para eliminar la influencia del soporte, Kim [43] y Das et al. [51] estudiaron la alimentación de agua sobre catalizadores de Co no soportados, variando la concentración de la misma entre 0 y 32%, el primero utilizó un reactor de lecho fijo y el segundo un reactor tanque agitado; en ambos casos la adición de agua condujo a un aumento de la conversión de CO. Según los autores, esto es debido a que la interacción directa entre el CO adsorbido y las moléculas de agua disminuye la barrera de disociación del CO [52–54]. En general, parece que la coadsorción de agua da lugar a una modificación de los sitios de adsorción como evidencian algunos estudios, en los que se detectaron cambios en la frecuencia de vibración del CO adsorbido, ya sea por una disminución significativa en la frecuencia o por la aparición de una nueva banda. Algunos mecanismos propuestos implican la interacción directa entre el agua y el hidrógeno débilmente enlazado y el oxígeno de la molécula de CO y el metal; aunque también se considera la oxidación de los sitios de baja coordinación, o la reconstrucción de la superficie en presencia de agua [55].

Basados en estudios isotópicos, Krishnamoorthy y col. [40] determinan que la incorporación de agua, en determinadas condiciones de reacción, no repercute en la creación de “nuevos caminos” de reacción, por lo tanto no consideran que ésta participe en el propio mecanismo. Concluyen que el agua no afecta a la densidad o estructura de las especies intermedias, ni al número de átomos de cobalto expuestos. Por lo tanto, ellos presuponen que el efecto del agua puede tener lugar sobre el carbono adsorbido en la superficie.

En los catalizadores de cobalto, la presencia de determinadas presiones de agua parece producir un detrimento de la selectividad a metano, aumentando la probabilidad de crecimiento de cadena, es decir, mayor producción olefinas (α -olefinas particularmente) [39,44]. Este aumento de la selectividad a hidrocarburos de cadena más larga se ha relacionado con un favorecimiento de las etapas de crecimiento y readsorción, en los que interviene el agua [42,56]. Este efecto es reversible para pequeñas cantidades de agua, pero a partir de unos determinados valores de presión de agua ocurre la desactivación irreversible de dichos catalizadores [11].

Finalmente, en el caso de los catalizadores de rutenio, en los que el efecto de la presencia de agua está mucho menos estudiado, parece estar claro es que no se desactivan, ya que no son susceptibles de ser oxidados por el agua; el propio Fischer estableció la

estabilidad de este metal suspendido en agua líquida [57]. Estudios más recientes [42] han demostrado que usando un catalizador de rutenio en un reactor slurry, la conversión de CO aumentó con el aumento de la presión parcial de agua. Similares resultados se han obtenido por otros autores utilizando catalizadores de Ru/TiO₂ [58–60]. Según Claeys y van Steen [42], la adición de agua durante la SFT provoca un aumento en la velocidad de formación de los productos y cambios en la selectividad, mejorando el crecimiento de cadena a expensas de disminuir la selectividad hacia CH₄. Estos autores proponen que el agua actúa como fuente de hidrógeno, un mecanismo de hidrogenolisis inversa que explicaría la formación de parafinas por combinación de cadenas alquílicas adyacentes.

Los estudios de Nijs y Jacobs [56] también defienden la participación directa del agua en el mecanismo de la síntesis de FT. Establecen que aunque el metano sea el producto termodinámicamente más estable en la hidrogenación de CO, su formación puede estar cinéticamente inhibida bajo determinadas condiciones, y que el aumento de la presión parcial de agua parece ser uno de los factores claves, ya que parece que inhibe la desorción de los productos más ligeros y esto propicia el crecimiento de la cadena hidrocarbonada.

Hibbitts et al. [61] han estudiado igualmente el papel del agua en FT sobre catalizadores de Ru, variando la presión de la misma y el tiempo de residencia. Determinan que la velocidad de consumo de CO aumenta con el aumento de la presión del agua hasta un valor de la misma de 0,3 MPa, por lo que sugieren que su presencia afecta a la cinética de la etapa de activación del CO. Por encima de esta presión el efecto se debilita. En sus resultados concluyen que el agua reduce la selectividad a metano y aumenta la selectividad hacia C₅₊.

Por tanto, de acuerdo a la bibliografía, podemos decir que el efecto del agua puede depender de la concentración de la misma, y se sugiere que existe un valor óptimo para este parámetro. Sobre este punto se profundizará en esta tesis.

1.5.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] M.E. Dry, The Fischer–Tropsch process: 1950–2000, *Catal. Today*. 71 (2002) 227–241. doi:10.1016/S0920-5861(01)00453-9.
- [2] R.B. Anderson, No Title, in: *Catal. Vol. IV*, P.H. Emmett, 1956.
- [3] R.B. Anderson, *The Fischer-Tropsch synthesis*, Acad. Press New York. (1984).
- [4] B.H. Davis, Fischer–Tropsch Synthesis: Reaction mechanisms for iron catalysts, *Catal. Today*. 141 (2009) 25–33. doi:10.1016/j.cattod.2008.03.005.
- [5] F. Fischer, H. Tropsch, No Title, *Brennstoff-Chemie*. 7 (1926) 97.
- [6] C.G. Visconti, E. Tronconi, L. Lietti, P. Forzatti, S. Rossini, R. Zennaro, Detailed Kinetics of the Fischer–Tropsch Synthesis on Cobalt Catalysts Based on H-Assisted CO Activation, *Top. Catal.* 54 (2011) 786–800. doi:10.1007/s11244-011-9700-3.
- [7] D.R. Alfonso, Further Theoretical Evidence for Hydrogen-Assisted CO Dissociation on Ru(0001), *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 20562–20571. doi:10.1021/jp403828y.
- [8] O.O. James, B. Chowdhury, M.A. Mesubi, S. Maity, Reflections on the chemistry of the Fischer–Tropsch synthesis, *RSC Adv.* 2 (2012) 7347–7366. doi:10.1039/c2ra20519j.
- [9] I. Puskas, R.S. Hurlbut, Comments about the causes of deviations from the Anderson-Schulz-Flory distribution of the Fischer-Tropsch reaction products, *Catal. Today*. 84 (2003) 99–109. doi:10.1016/S0920-5861(03)00305-5.
- [10] J. Patzlaff, Y. Liu, C. Graffmann, J. Gaube, Studies on product distributions of iron and cobalt catalyzed Fischer–Tropsch synthesis, *Appl. Catal. A Gen.* 186 (1999) 109–119. doi:10.1016/S0926-860X(99)00167-2.
- [11] J. Yang, W. Ma, D. Chen, A. Holmen, B.H. Davis, Fischer–Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on methane selectivity, *Appl. Catal. A Gen.* 470 (2014) 250–260. doi:10.1016/j.apcata.2013.10.061.
- [12] M. a. Vannice, *Vannice.pdf*, *Catal. Rev.* 14 (1976) 153–191.
- [13] O.O. James, A.M. Mesubi, T.C. Ako, S. Maity, Increasing carbon utilization in Fischer-Tropsch synthesis using H₂-deficient or CO₂-rich syngas feeds, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 136–144. doi:10.1016/j.fuproc.2009.09.017.
- [14] F. Tihay, G. Pourroy, M. Richard-Plouet, A.C. Roger, A. Kiennemann, Effect of Fischer–Tropsch synthesis on the microstructure of Fe–Co-based metal/spinel composite materials, *Appl. Catal. A Gen.* 206 (2001) 29–42. doi:10.1016/S0926-860X(00)00595-0.
- [15] B. Graf, H. Schulte, M. Muhler, The formation of methane over iron catalysts applied in Fischer–Tropsch synthesis: A transient and steady state kinetic study, *J. Catal.* 276 (2010) 66–75. doi:10.1016/j.jcat.2010.09.001.
- [16] G.C. Bond, *Catalysis by metals*, 1962.
- [17] M.E. Dry, libro M.E. Dry (capítulo 4).pdf, n.d.
- [18] J. Yang, E.Z. Tveten, D. Chen, A. Holmen, Understanding the effect of cobalt particle size on fischer-tropsch synthesis: Surface species and mechanistic studies by SSITKA and kinetic isotope effect, *Langmuir*. 26 (2010) 16558–16567. doi:10.1021/la101555u.

- [19] P.. van Berge, J. van de Loosdrecht, S. Barradas, A.. van der Kraan, Oxidation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts as a deactivation mechanism, *Catal. Today*. 58 (2000) 321–334. doi:10.1016/S0920-5861(00)00265-0.
- [20] I. Yates, C. Satterfield, Intrinsic Kinetics of the Fischers-Tropsch Synthesis on a Cobalt catalyst, *Energy Fuels*. 5 (1991) 168–173.
- [21] a. K. Dalai, B.H. Davis, Fischer–Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 348 (2008) 1–15. doi:10.1016/j.apcata.2008.06.021.
- [22] R.D. Betta, A. Piken, M. Shelef, Heterogeneous methanation: Steady-state rate of CO hydrogenation on supported ruthenium, nickel and rhenium, *J. Catal.* 40 (1975) 173–183. doi:10.1016/0021-9517(74)90182-1.
- [23] M. Vannice, The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals I. The specific activities and product distributions of supported metals, *J. Catal.* 37 (1975) 449–461. doi:10.1016/0021-9517(75)90181-5.
- [24] S.Z. Todorova, G.B. Kadinov, Infrared spectroscopy study of adsorption and coadsorption of carbon monoxide and hydrogen on Ru/Al₂O₃, *Res. Chem. Intermed.* 28 (2002) 291–301. doi:10.1163/15685670260188601.
- [25] J.G. Ekerdt, A.T. Bell, Synthesis of Hydrocarbons from CO and H₂ over silica-supported Ru: Reaction Rate Measurements and Infrared Spectra of Adsorbed Species, *J. Catal.* 58 (1979) 170–187.
- [26] J.M. González-Carballo, F.J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, F.J. García-García, J.L.G. Fierro, S. Rojas, Evidences of Two-Regimes in the Measurement of Ru Particle Size Effect for CO Dissociation during Fischer-Tropsch Synthesis, *ChemCatChem*. 6 (2014) 2084–2094. doi:10.1002/cctc.201402080.
- [27] G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, et al., Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts., *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3956–64. doi:10.1021/ja058282w.
- [28] J.P. den Breejen, P.B. Radstake, G.L. Bezemer, J.H. Bitter, V. Froseth, a. Holmen, et al., On the Origin of the Cobalt Particle Size Effects in, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 7197–7203. doi:10.1016/j.cattod.2008.10.036.J.
- [29] G. Prieto, A. Martínez, P. Concepción, R. Moreno-Tost, Cobalt particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts, *J. Catal.* 266 (2009) 129–144. doi:10.1016/j.jcat.2009.06.001.
- [30] E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, Fischer-Tropsch Synthesis on Cobalt and Ruthenium . Metal Dispersion and Support Effects on Reaction Rate and Selectivity, *J. Catal.* 137 (1992) 212–224.
- [31] J. Kang, S. Zhang, Q. Zhang, Y. Wang, Ruthenium nanoparticles supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for selective conversion of synthesis gas to diesel fuel, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 48 (2009) 2565–2568. doi:10.1002/anie.200805715.
- [32] J.M.G. Carballo, J. Yang, A. Holmen, S. García-Rodríguez, S. Rojas, M. Ojeda, et al., Catalytic effects of ruthenium particle size on the Fischer–Tropsch Synthesis, *J. Catal.* 284 (2011) 102–108. doi:10.1016/j.jcat.2011.09.008.
- [33] R.B. Anderson, W. Hall, K. Krieg, B. Seligman, Studies of the Fischer-Tropsch Synthesis. V. Activities and Surface Areas of Reduced and Carburized Cobalt Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 183.

- [34] J.A. Lapszewicz, H.J. Loeh, J.R. Chipperfield, The effect of catalyst porosity on methane selectivity in the Fischer-Tropsch reaction, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* (1993) 913–914.
- [35] R.C. Reuel, C.H. Batholomew, The stoichiometries of H₂ and CO adsorptions on cobalt: Effects of support and preparation, *J. Catal.* 85 (1984) 63–77. doi:10.1016/0021-9517(84)90110-6.
- [36] A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, V.L. Zholobenko, Pore Size Effects in Fischer Tropsch Synthesis over Cobalt-Supported Mesoporous Silicas, *J. Catal.* 206 (2002) 230–241. doi:10.1006/jcat.2001.3496.
- [37] D. Vanhove, Z. Zhuyong, L. Makambo, M. Blanchard, No Title, *Appl. Catal. A* 9 (1989) 327.
- [38] M. Ojeda, R. Nabar, A.U. Nilekar, A. Ishikawa, M. Mavrikakis, E. Iglesia, CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis, *J. Catal.* 272 (2010) 287–297. doi:10.1016/j.jcat.2010.04.012.
- [39] E. Iglesia, Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 161 (1997) 59–78. doi:10.1016/S0926-860X(97)00186-5.
- [40] S. Krishnamoorthy, M. Tu, M.P. Ojeda, D. Pinna, E. Iglesia, An Investigation of the Effects of Water on Rate and Selectivity for the Fischer–Tropsch Synthesis on Cobalt-Based Catalysts, *J. Catal.* 211 (2002) 422–433. doi:10.1006/jcat.2002.3749.
- [41] K. Okabe, K. Murata, M. Nurunnabi, Y.Y. Liu, Effects of Pore Size of Ru-Al₂O₃ Catalysts Prepared by Alkoxide Method on Fischer-Tropsch Reaction, *J. Japan Pet. Inst.* 52 (2009) 139–142. doi:10.1627/jpi.52.139.
- [42] M. Claeys, E. Van Steen, On the effect of water during Fischer – Tropsch synthesis with a ruthenium catalyst, *Catal. Today* 71 (2002) 419–427.
- [43] C.J. Kim, US Patent 0,355,218, 1993.
- [44] H. Schulz, M. Claeys, S. Harms, *Natural Gas Conversion IV*, Elsevier, 1997. doi:10.1016/S0167-2991(97)80334-5.
- [45] G.P. van der Laan, A.A.C.M. Beenackers, Intrinsic kinetics of the gas–solid Fischer–Tropsch and water gas shift reactions over a precipitated iron catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 193 (2000) 39–53. doi:10.1016/S0926-860X(99)00412-3.
- [46] M.E.Dry, No Title, in: J.R.Anderson, M.Boudart (Eds.), *Catal. Sci. Technol.*, Springer, Berlin, 1981: p. 159.
- [47] C.N. Satterfield, R.T. Hanlon, S.E. Tung, Z. Zou, G.C. Papaefthymion, No Title, *Ind.Eng.Chem.Prod.Res. Dev.* 25 (1986) 407.
- [48] E. Iglesia, S.L. SOled, R.A. Fiato, G.H. Via, bimetallic synergy in cobalt-ruthenium Fischer-Tropsch synthesis catalysts, *J. Catal.* 143 (1993) 345–368.
- [49] B. Jager, R. Espinoza, Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis, *Catal. Today* 23 (1995) 17–28. doi:10.1016/0920-5861(94)00136-P.
- [50] A.M. Hilmen, D. Schanke, K.F. Hanssen, A. Holmen, Study of the effect of water on alumina supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 186 (1999) 169–188. doi:10.1016/S0926-860X(99)00171-4.
- [51] T.K. Das, W. Conner, G. Jacobs, J.-L. Li, K. Chaudhari, B.H. Davis, Natural gas conversion VII : proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium, June 6-10, 2004, Dalian, in: 2004: pp. 331–336.
- [52] N. Kizhakevariam, X. Jiang, M.J. Weaver, Infrared spectroscopy of model electrochemical interfaces in ultrahigh vacuum: The archetypical case of carbon monoxide/water coadsorption

- on Pt(111), J. Chem. Phys. 100 (1994) 6750. doi:10.1063/1.467271.
- [53] T. Yuzawa, T. Higashi, J. Kubota, J.N. Kondo, K. Domen, C. Hirose, CO coadsorption-induced recombination of surface hydroxyls to water on Ni(110) surface by IRAS and TPD, Surf. Sci. 325 (1995) 223–229. doi:10.1016/0039-6028(94)00744-6.
- [54] M. Nakamura, M. Ito, Coadsorption of water monomers with CO on Ru(001) and charge transfer during hydration processes, Chem. Phys. Lett. 335 (2001) 170–175. doi:10.1016/S0009-2614(01)00069-0.
- [55] C. Bertole, The Effect of Water on the Cobalt-Catalyzed Fischer–Tropsch Synthesis, J. Catal. 210 (2002) 84–96. doi:10.1006/jcat.2002.3666.
- [56] H.H. Nijs, P.A. Jacobs, No Title, Appl.Catal.A. 66 (1980) 401.
- [57] F. Fischer, H. Pichler, No Title, Brennstoff-Chemie. 20 (1939) 247.
- [58] C.J.Kim, US Patent 5,227,407, 1993.
- [59] C.J.Kim, US Patent 5,269,821, 1993.
- [60] C.J.Kim, US Patent 0,355,218, 1993.
- [61] D.D. Hibbitts, B.T. Loveless, M. Neurock, E. Iglesia, Mechanistic role of water on the rate and selectivity of Fischer-Tropsch synthesis on ruthenium catalysts., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 52 (2013) 12273–12278. doi:10.1002/anie.201304610.

CAPÍTULO 2

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

ÍNDICE Capítulo 2:

Página:

2.1.	SÍNTESIS DEL CATALIZADOR MODELO	110
2.2.	SÍNTESIS DE ALÚMINAS CON DISTINTA POROSIDAD	111
2.3.	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES 5% Ru/Al ₂ O ₃ CON ALÚMINA COMERCIAL	113
2.3.1.	ANÁLISIS TEXTURAL: Fisisorción de N ₂	113
2.3.2.	ANÁLISIS QUÍMICO: μ FRX	116
2.3.3.	ANÁLISIS ESTRUCTURAL: DRX	117
2.3.4.	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	120
2.3.5.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA: SEM Y TEM	121
2.4.	CARACTERIZACIÓN DE ALÚMINAS SINTETIZADAS	122
2.4.1.	ANÁLISIS TEXTURAL: FISISORCIÓN DE N ₂	122
2.5.	CATALIZADORES 5% Ru/Al ₂ O ₃ CON ALÚMINA SINTETIZADA	125
2.5.1.	ANÁLISIS TEXTURAL: FISISORCIÓN DE N ₂	126
2.5.2.	ANÁLISIS ESTRUCTURAL: DRX	129
2.5.3.	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA: TPR	131
2.5.4.	MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA: SEM	131
2.6.	BIBLIOGRAFÍA CAPITULO 2:	136

En el presente capítulo se detallan los métodos de síntesis para la obtención de los diferentes catalizadores utilizados, en este primer bloque, sobre el proceso de Fischer-Tropsch. En todos los casos se ha trabajado con rutenio como fase metálica y alúmina como soporte. La carga metálica será en todos ellos del 5% en peso. Respecto al soporte, para la mayor parte de las experiencias, se ha utilizado alúmina comercial; aunque también se han sintetizado alúminas con diferente porosidad para estudiar su efecto. Para ello se han sintetizado alúminas por distintos procedimientos recogidos en la bibliografía, se han caracterizado, se han impregnado con un 5% de rutenio y se han vuelto a caracterizar los catalizadores propiamente dichos. Finalmente, se ha hecho una selección de estos catalizadores con alúminas sintetizadas, en base a sus propiedades, que serán utilizados en los citados ensayos sobre la influencia de la porosidad (capítulo 4).

Una vez descritos los métodos de síntesis, en este capítulo también se recogen la caracterización tanto del catalizador modelo con alúmina comercial, como de las distintas alúminas sintetizadas antes y después de soportar.

2.1. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR MODELO

Todos los catalizadores fueron sintetizados por el método de impregnación húmeda en rotavapor. En la elección del mismo se tuvo en cuenta la posible extrapolación a nivel industrial, situación en la que prevalece la elección de un método simple y rápido de síntesis, fácilmente reproducible y que permita sintetizar grandes cantidades del material.

En los procesos de impregnación, la fase líquida (conteniendo el precursor metálico) entra y difunde a través de los poros del soporte. Dependiendo de la cantidad de fase líquida utilizada, se distingue entre impregnación seca o a volumen de poro e impregnación húmeda. En el primer método la cantidad de fase líquida de precursor añadida se corresponde con el volumen de poro total del soporte, mientras que en el segundo método la cantidad añadida es superior.

La disolución precursora del metal usada fue nitrosil nitrato de rutenio ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$), con una riqueza en metal del 14,32% (Johnson Matthey). Como soporte se utilizó $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (Sasol). La carga de rutenio en el catalizador será siempre del 5% en peso. Una vez impregnada la alúmina y eliminado el disolvente en el rotavapor, se seca en la estufa a 100°C durante un par de horas. Finalmente se procede a calcinar el catalizador. Para ello se seleccionaron tres programas diferentes de calcinación, con el objetivo de determinar las condiciones más óptimas. Los programas estudiados han sido $400^\circ\text{C}/2\text{h}$, $400^\circ\text{C}/3\text{h}$ y $500^\circ\text{C}/2\text{h}$, todos ellos con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en aire.

Se ha utilizado alúmina comercial debido a sus excelentes propiedades como soporte: alta superficie específica y porosidad, las cuales favorecerán una mayor dispersión del rutenio, mejorando así su actividad catalítica. La alúmina en forma de esferas fue previamente sometida a un proceso de molienda a 500 rpm durante 20 min, en un molino planetario de bolas Retsch PM100 con jarro (capacidad 250 ml) y bolas de ZrO_2 (46 bolas). Dicha alúmina fue tamizada posteriormente, y se trabajará siempre con la fracción entre 100-200 μm .

2.2. SÍNTESIS DE ALÚMINAS CON DISTINTA POROSIDAD

Como se ha comentado en el Capítulo 1 de Introducción, uno de los aspectos que parece influir en la adsorción de monóxido de carbono sobre un catalizador es precisamente la porosidad del soporte [1–4]. Para estudiar este aspecto se han sintetizado alúminas con distinta porosidad siguiendo distintos métodos propuestos en la bibliografía.

El primer método usado fue descrito por Sun y col. [5], quienes estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación en el tamaño de poro y la estructura cristalina de la alúmina para alúminas mesoporosas. El método consiste en la adición de una solución de amoníaco acuoso, de concentración 12,94M, lentamente, sobre una mezcla que contiene una disolución de cloruro de aluminio hexahidratado 0,3M con polietilenglicol (PEG) en rápida agitación. Se utiliza PEG como agente estructurante y dispersante para prevenir la agregación de las partículas. Se añade NH_4OH hasta alcanzar pH 9 y se mantiene entonces

1h en agitación. Se obtiene una suspensión blanquecina que es centrifugada a 15000 rpm/10min. La fracción sólida se lava con agua destilada y etanol, con objeto de eliminar los restos de PEG y otras impurezas. Se obtiene un producto gelatinoso que se disuelve en etanol, y posteriormente se destila en rotavapor a 100°C hasta eliminar dicho alcohol. La muestra se seca a 110°C durante 2h. Y finalmente se calcina a la temperatura elegida (550° u 800°C) durante 3 horas para obtener la alúmina con el tamaño de poro deseado.

En el citado artículo se utiliza PEG como agente estructurante, pero no especifica ni la cantidad que ha de ser utilizada ni el momento en que se añade dicho reactivo. Se decidió añadirlo desde el inicio a la disolución de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, antes de ajustar el pH. Y para determinar la cantidad necesaria nos hemos basado en un artículo de Z.Ruihong y col. [6] quienes añaden 0,9 g de PEG por cada 100ml de disolución del precursor de aluminio.

De entre los tamaños de poro obtenidos en nuestro artículo de referencia [5], sólo se intentaron reproducir aquellas dos síntesis que daban lugar a los diámetros de poro mayores, las cuales implicaban calcinaciones a 550 y 800°C. Comentar que los datos no fueron reproducibles respecto al artículo, obteniéndose tamaños inferiores. Por este motivo se decidió duplicar la cantidad de PEG que se añade, ya que éste es el único parámetro que no quedaba perfectamente establecido en el citado artículo. A estas muestras que contienen el doble de PEG se las denotará como PEGx2.

El segundo método de síntesis utiliza isopropóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{iPr})_3$) como precursor [7]. Sobre 2,5g de $\text{Al}(\text{iPr})_3$ se añaden lentamente 25ml de isopropanol, gota a gota y con agitación. A continuación, se calienta a reflujo durante 5h a una temperatura de 80°C. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar la disolución hasta temperatura ambiente y se añaden 1,5ml de agua destilada gota a gota y con agitación. Posteriormente se lleva a sequedad en estufa a 100°C, donde se mantiene unas 15h de secado. Y finalmente se calcina. El sólido se ha dividido en dos fracciones y que se han calcinado a 300° y 500°C, durante 5h con una rampa de 5°C/min.

Este mismo método se ha empleado utilizando ácido clorhídrico como agente gelificante (1,5ml H_2O + 0,2ml HCl) o amoníaco (1,5ml H_2O + 0,2ml NH_3). En la nomenclatura tanto de las alúmina como de los catalizadores obtenidos por este método, se denotará HCl,

H₂O o NH₃ indicando el medio gelificante empleado en cada caso, además de la temperatura de calcinación a la que se ha sometido la alúmina después de sintetizar (300° o 500°C).

El tercer método de síntesis llevado a cabo es una variante del anterior, en el que también se utiliza isopropóxido de aluminio como precursor, pero utilizando una mezcla EtOH/PrOH y Pluronic F127 como agente estructurante. El método de síntesis fue reproducido a partir Lesaint y col. [8], 5g de (Al(iPr)₃) se disuelven en una mezcla etanol/propanol, sobre la mezcla agitando y calentando a 50°C se adicionan 3,472g de Pluronic F127. Relaciones molares utilizadas: 1 (Al(iPr)₃): 0,01 F127:8 EtOH: 6 iPrOH : 2H₂O; de las relaciones Al(iPr)₃: H₂O utilizadas en el artículo sólo se reprodujo la relación 2 porque es la que da lugar a una mayor superficie y mayor volumen de poro. La disolución final se mantiene una noche a temperatura ambiente y posteriormente a 80°C durante 24h. Después se calienta en un autoclave a 150°C durante otras 24h, y finalmente se calcina a 600°C/6h en aire. En la nomenclatura, tanto de la alúmina como de su correspondiente catalizador, se utilizará F127 para distinguir de las anteriores también sintetizadas con isopropóxido de aluminio.

En el punto 2.4 de este capítulo se recoge una caracterización inicial de cada una de estas alúminas, y en el punto 2.5 la caracterización de los catalizadores obtenidos tras impregnar con un 5% en peso de rutenio sobre ellas, de acuerdo al procedimiento anteriormente descrito.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES 5% Ru/Al₂O₃ CON ALÚMINA COMERCIAL

2.3.1. ANÁLISIS TEXTURAL: Fisisorción de N₂

Como se ha indicado anteriormente, el catalizador 5%Ru/Al₂O₃ fue calcinado por tres programas diferentes de temperatura/ tiempo: 400°C/2h, 400°C/3h y 500°C/2h. En la figura

2.1 se han representado las isotermas de adsorción y desorción de N_2 a -196°C para los catalizadores obtenidos tras los tres programas de calcinación. Según la clasificación de la IUPAC [9], en todos los casos se trata de una isoterma tipo IV, característica de sólidos mesoporosos, con un ciclo de histéresis tipo H3, propio de partículas agregadas sin una distribución uniforme en tamaño y forma [10]. Cualitativamente se observa que aumentando el tiempo de calcinación a 400°C , entre 2 y 3 horas, se da un ensanchamiento del ciclo de histéresis y un aumento de la cantidad de gas adsorbido, lo que se relaciona con un sólido más poroso. Mientras que al aumentar la temperatura de calcinación de 400 a 500°C se observa un descenso del volumen de gas adsorbido y un estrechamiento del bucle de histéresis, denotándose una pérdida de porosidad. Los valores de superficie específica, volumen de mesoporo y tamaño de poro obtenidos tras el análisis de los datos se muestran en la tabla 2.1.

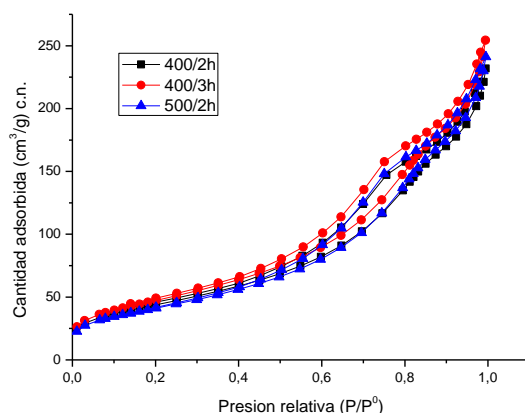


Figura 2.1. Isotherma de adsorción/desorción de N_2 a -196°C para un catalizador $5\%\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado a $400^\circ\text{C}/2\text{h}$ (negro), $400^\circ\text{C}/3\text{h}$ (rojo) y $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ (azul).

La superficie específica se ha calculado aplicando el conocido método BET (Brunauer, Emmett y Teller), mientras que para conocer los valores de volumen y tamaño de poro se recurre al método BJH (Barret, Joyner y Halenda), aplicado en nuestro caso en el proceso de desorción. Los valores de superficie específica calculados son mayores para el sólido

calcinado a 400°C durante 3h; también el volumen de mesoporo es ligeramente superior, pero no se encuentran diferencias en cuanto al diámetro de los mismos.

Tabla 2.1. Propiedades texturales obtenidas para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ calcinado a 400°C/2h, 400°C/3h y 500°C/2h.

Programa calcificación	S_{BET} (m²/g)	$V_{mesoporo}$ (BJH) (cm³/g)	D_{poro} (nm)
400°C/2h	159,9	0,36	7
400°C/3h	172,6	0,4	7
500°C/2h	149,76	0,38	7

En la figura 2.2. se han representado la distribución del tamaño de poro para los catalizadores de rutenio/alúmina calcinados por los distintos métodos. Como puede observarse, no hay influencia del programa de calcificación utilizado en la disposición del tamaño de los poros, fundamentalmente comprendidos entre 2 y 10 nm, aunque podemos ver que existe una fracción considerable de poros con tamaños bastante grandes (por debajo de 100 nm). Muy probablemente esta distribución bimodal del tamaño de poro sea indicativo de dos tipos de cavidades en los sólidos, los mesoporos del soporte propiamente dichos (de menor tamaño), y los espacios interparticulares que se crean como consecuencia del proceso de condensación, dando lugar a la formación de macroporos (mayor de 50 nm).

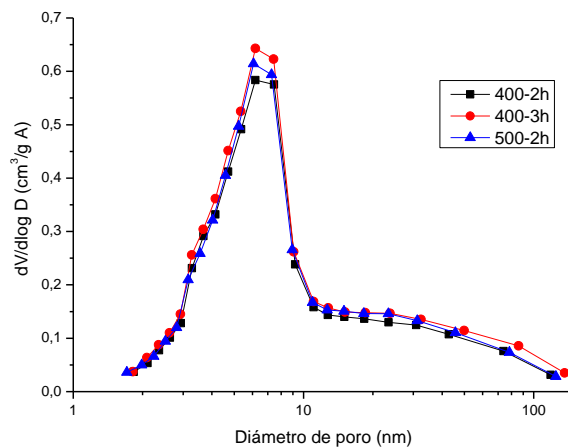


Figura 2.2. Distribución del tamaño de poro obtenida a partir de la aplicación del método BJH para el catalizador 5%Ru/Al₂O₃ calcinado a 400°C/2h (negro), 400°C/3h (rojo) y 500°C/2h (azul).

Debido al mayor valor de superficie específica, se optó por utilizar el catalizador calcinado a 400°C durante 3h en aire para los diferentes ensayos que se mostrarán en los capítulos de resultados.

2.3.2. ANÁLISIS QUÍMICO: μ FRX

La composición exacta de los catalizadores se ha determinado mediante microfluorescencia de rayos X (μ FRX). Los valores obtenidos se muestran en la tabla 2.2. Los datos mostrados son un promedio de la medida en tres puntos diferentes de la muestra. El hecho de que se obtengan valores por encima del porcentaje teórico (5%) probablemente sea debido a la técnica utilizada, ya que el cátodo de rodio (elemento inmediatamente posterior en la Tabla Periódica) puede falsear ligeramente en exceso este valor.

Tabla 2.2. Composición en peso del catalizador 5%Ru/Al₂O₃ obtenido tras diferentes procesos de calcinación.

<i>Programa calcinación</i>	<i>% Peso Ru</i>	<i>%Peso Al</i>
400°C/2h	4,9	95,1
400°C/3h	5,5	94,5
500°C/2h	5,2	94,8

2.3.3. ANÁLISIS ESTRUCTURAL: DRX

Los estudios de difracción por rayos X nos permiten conocer la existencia o no de fases cristalinas y la identidad de las mismas en cada uno de los catalizadores obtenidos tras los diferentes procesos de calcinación. En la figura 2.3 se muestran los difractogramas correspondientes a cada uno de ellos y el de la γ -alúmina comercial. Podemos observar que los difractogramas son equivalentes en los tres procesos de calcinación, identificándose en todos ellos los picos correspondientes al soporte 37.71°, 39.45°, 45.87° y 66.89° (JCPDS 00-077-0403) y al metal, que se encuentra como óxido de rutenio, con picos de difracción característicos a 28.01°, 35.05° y 54,25° (JCPDS 00-040-1290) en todos los casos.

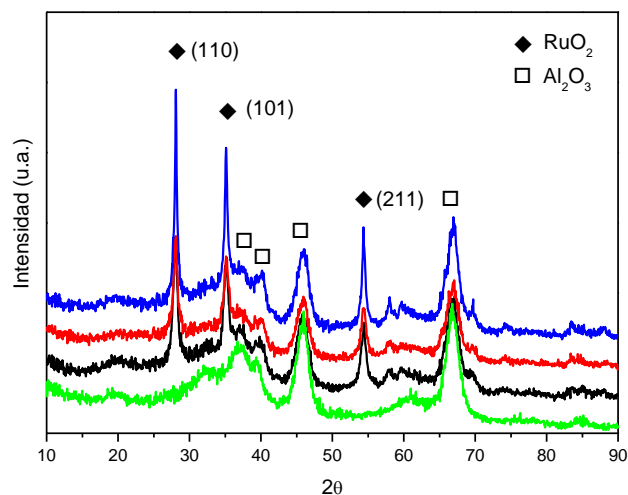


Figura 2.3. Difractogramas correspondientes a un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ calcinado a 400°C/2h (negro), 400°C/3h (rojo) y 500°C/2h (azul) y a γ -Al₂O₃ comercial (verde).

Se ha determinado el dominio cristalino aplicando la ecuación de Scherrer al pico principal del óxido de rutenio, 2θ igual a 28° (plano 110). Los resultados se recogen en la tabla 2.3, y como puede observarse, el tratamiento de calcinación utilizado no conlleva un cambio significativo en este parámetro.

Tabla 2.3. Dominio cristalino calculado por Scherrer para cada uno de los catalizadores 5%Ru/Al₂O₃ obtenido tras cada proceso de calcinación.

<i>Programa calcinación</i>	<i>Dominio cristalino (nm)</i>
400°C/2h	21
400°C/3h	20,5
500°C/2h	20,5

Por otro lado, se ha llevado a cabo un experimento DRX in situ en temperatura y atmósfera de hidrógeno, con el objetivo de visualizar a qué temperatura se produce el cambio de fase de la especie metálica. Se ha tomado un difractograma cada 50°C hasta alcanzar los 450°C, en atmósfera de hidrógeno. En la figura 2.4 se ha representado la evolución de los difractogramas en función de la temperatura, y puede comprobarse una modificación importante al alcanzar los 200°C, el perfil de los difractogramas cambia, como consecuencia del cambio del estado de oxidación del metal. En los primeros difractogramas se identifica el rutenio en estado de oxidación +2 (JCPDS 00-040-1290), mientras que a partir de los 200°C el rutenio se encuentra en estado metálico (JCPDS 00-006-0663).

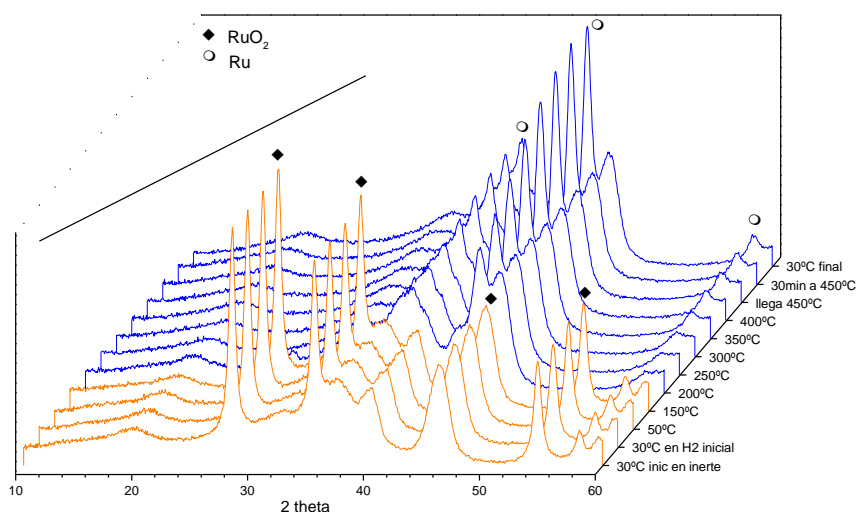


Figura 2.4. Difractograma de DRX en temperatura del catalizador 5%Ru/Al₂O₃ calcinado a 400°C/3h.

2.3.4. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Los experimentos de reducción a temperatura programada resultan muy útiles en el ámbito de la caracterización de catalizadores sólidos ya que proporcionan información acerca de la interacción entre el metal y el soporte, así como de la reducibilidad de las especies presentes durante el proceso de reducción al que son sometidos los catalizadores antes de la reacción propiamente dicha. En la figura 2.5 se muestra el perfil de temperatura obtenido tras el proceso de reducción a temperatura programada llevado a cabo sobre un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ calcinado a distintas temperaturas: 400°C/2h, 400°C/3h y 500°C/2h. En todos los catalizadores se obtiene un único pico agudo, en torno a 200°C, correspondiente a la reducción del óxido de rutenio a rutenio metálico.

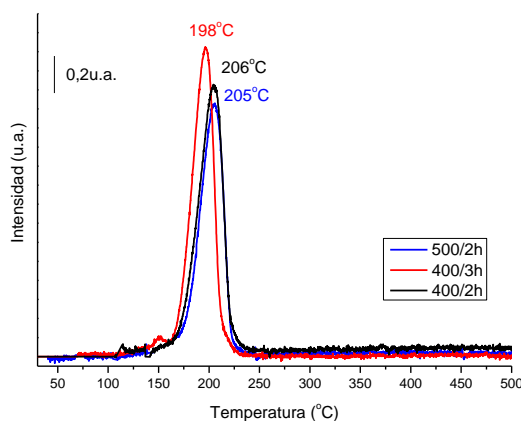


Figura 2.5. Perfil de TPR para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ calcinado a 400°C/2h (negro), 400°C/3h (rojo) y 500°C/2h (azul).

2.3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA: SEM Y TEM

A través del microscopio electrónico de barrido (SEM) podemos observar la morfología de las partículas de los catalizadores de 5%Ru/Al₂O₃ calcinados según diferentes programas. Observando las diferentes imágenes podemos ver que en los tres casos se obtienen dos tamaños de partículas bien distintos. Por un lado se obtienen grandes partículas geométricas con tamaños que llegan a sobrepasar una micra de longitud, y pequeñas partículas nanométricas de morfología esférica con tamaños comprendidos entre 25 y 50 nm. Se observa que el tamaño de los poliedros cristalinos aumenta conforme aumenta la temperatura o tiempo del método de calcinación 400°C/2h < 400°C/3h < 500°C/2h, lo que indica que se está favoreciendo la sinterización de las partículas metálicas.

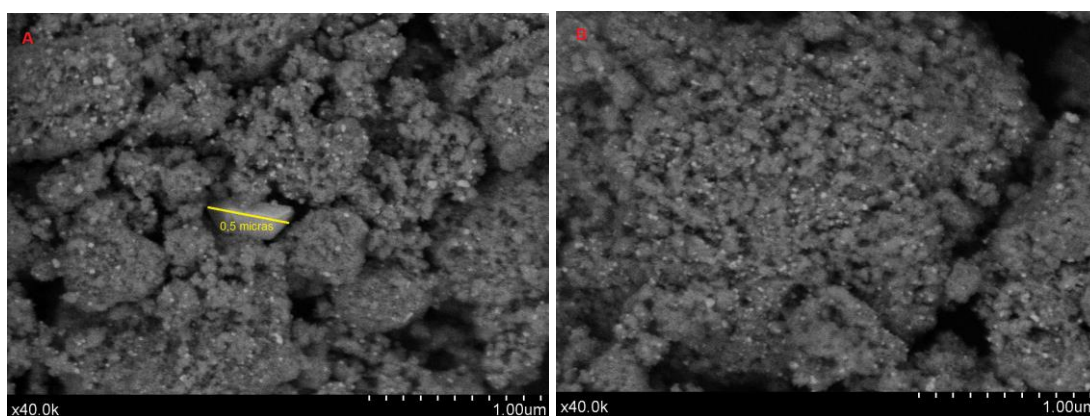


Figura 2.6. Fotografías microscopio SEM para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ calcinado a 400°C/2h.

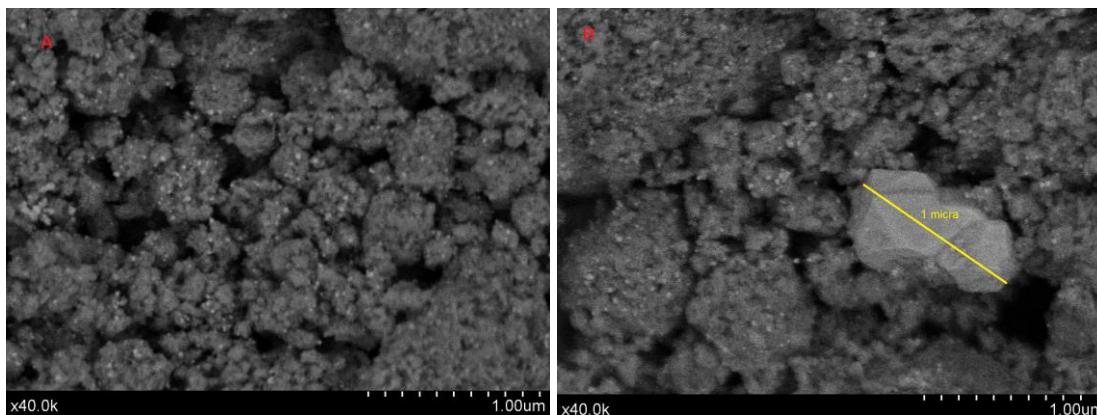


Figura 2.7. Fotografías microscopio SEM para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ calcinado a 400°C/3h.

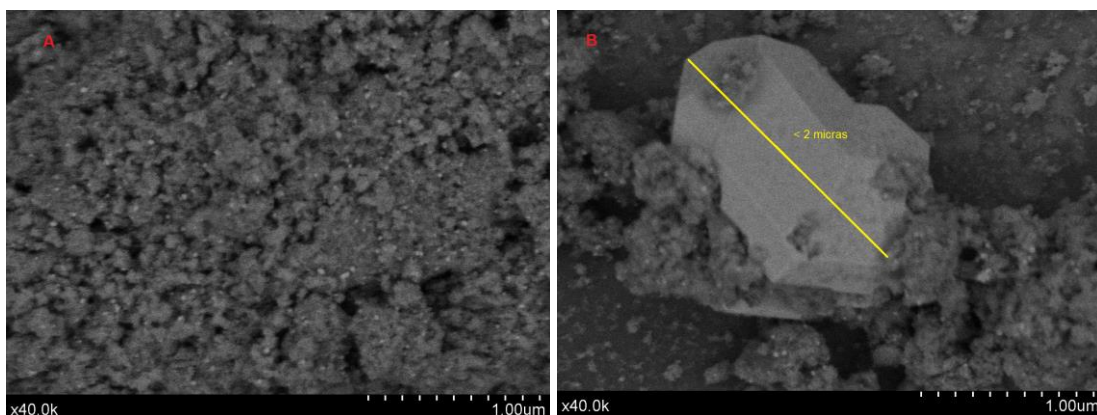


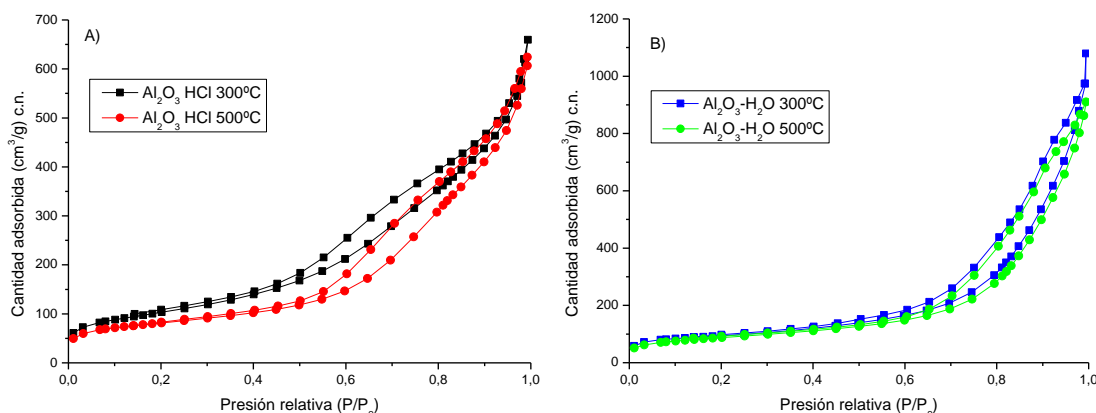
Figura 2.8. Fotografías microscopio SEM para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ calcinado a 500°C/2h.

2.4. CARACTERIZACIÓN DE ALÚMINAS SINTETIZADAS

2.4.1. ANÁLISIS TEXTURAL: FISISORCIÓN DE N₂

Una vez sintetizadas las alúminas por los diferentes métodos descritos anteriormente, se procedió a su caracterización por Fisisorción de nitrógeno a -196°C para conocer sus parámetros texturales. Recordemos que el objetivo es conseguir alúminas con distintas

porosidades que nos permitan posteriormente realizar experimentos de adsorción para ver la influencia de esta variable en el proceso de Fischer-Tropsch. En las figuras 2.9 se han representado las isothermas obtenidas para cada alúmina sintetizada. Se trata de isothermas tipo IV según la clasificación de la IUPAC [9], cuyos bucles de histéresis son de tipo H3 [10] en la mayoría de los casos. Las preparadas usando el método del isopropóxido se han agrupado en función del agente gelificante utilizado, con el objetivo de observar la influencia de la temperatura de calcinación posterior de la alúmina. Cuando se utiliza ácido clorhídrico o amoníaco (figuras 2.10. A y C) se observa un descenso de la cantidad de gas adsorbido al aumentar la temperatura de calcinación; mientras que si se usa agua en la síntesis no hay un efecto apreciable de la temperatura de calcinación. Si observamos las diferencias en las escalas del eje y, donde se representa la “cantidad de gas adsorbido”, indicativo de que dicha cantidad también se ve influenciada por la naturaleza del agente gelificante utilizado. En el caso de las alúminas sintetizadas utilizando polietilenglicol (figura 2.9 E), la cantidad de gas adsorbido es muy inferior a las otras alúminas (observar la escala del eje y) y, a diferencia de las otras alúminas, los ciclos de histéresis son de tipo H2, también característicos de sólidos con un tamaño y forma de poro no uniformes, pero reflejan un bloqueo de los poros [9].



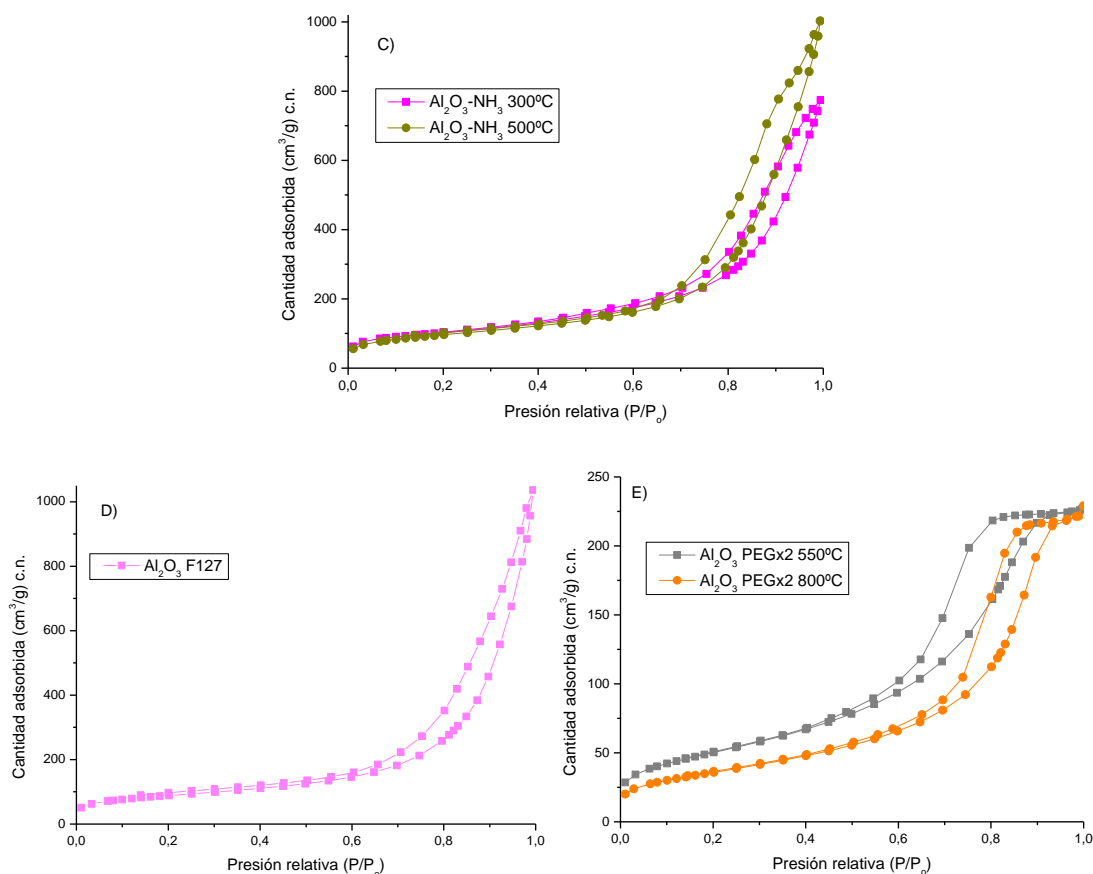


Figura 2.9. Isothermas de adsorción de N_2 a -196°C para las distintas alúminas sintetizadas. A) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HCl}$ $300^\circ\text{C}/5\text{h}$ (negro), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HCl}$ $500^\circ\text{C}/5\text{h}$ (rojo), B) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ $300^\circ\text{C}/5\text{h}$ (azul), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ $500^\circ\text{C}/5\text{h}$ (verde), C) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NH}_3$ $300^\circ\text{C}/5\text{h}$ (rosa), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NH}_3$ $500^\circ\text{C}/5\text{h}$ (verde caqui) y D) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F127}$ (rosa claro) y E) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PEGx2}$ $550^\circ\text{C}/3\text{h}$ (gris), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PEGx2}$ $800^\circ\text{C}/3\text{h}$ (naranja).

En la tabla 2.4 se recogen los datos de superficie específica BET, volumen de mesoporo y tamaño medio de poro de cada una de las alúminas.

Tabla 2.4. Propiedades texturales de las alúminas sintetizadas a través de diferentes métodos descritos en el punto 2.2.

Alúmina (método de síntesis)	S_{BET} (m^2/g)	$V_{mesoporo}$ (BJH)(cm^3/g)	D_{poro} (nm)
Al_2O_3 HCl.300°C/5h	370,6	1,0	7,8
Al_2O_3 HCl.500°C/5h	287,8	1,0	8,9
Al_2O_3 H₂O.300°C/5h	328,0	1,7	13
Al_2O_3 H₂O.500°C/5h	314,7	1,4	12,2
Al_2O_3 NH₃.300°C/5h	360,6	1,2	11,1
Al_2O_3 NH₃.500°C/5h	345,9	1,6	12,4
Al_2O_3 PEG-550°C/3h	198,2	0,4	6
Al_2O_3 PEG-800°C/3h	140,4	0,4	8,5
Al_2O_3 F127	317,6	1,6	14,8

Dado que durante el proceso de impregnación estos parámetros pueden variar en mayor o menor medida, a continuación se mostrarán los datos obtenidos tras la incorporación del metal.

2.5. CATALIZADORES 5% Ru/ Al_2O_3 CON ALÚMINA SINTETIZADA

Una vez sintetizadas las diferentes alúminas y determinadas sus propiedades texturales, se procedió a la impregnación de las mismas con un 5% en peso de rutenio,

según el procedimiento descrito anteriormente, y su posterior calcinación a 400°C durante 3h, en aire, con una rampa de calentamiento de 10°C/min. En los siguientes puntos se muestran las diferentes técnicas de caracterización utilizadas para estos nuevos catalizadores. El programa de calcinación se ha seleccionado en base a los resultados anteriores sobre la influencia de las condiciones de calcinación en las propiedades finales del catalizador (apartado 2.3.).

2.5.1. ANÁLISIS TEXTURAL: FISISORCIÓN DE N₂

Las isothermas obtenidas para cada uno de los catalizadores son muy similares a las presentadas anteriormente para las alúminas correspondientes, por ello no se han representado. La principal diferencia que se observa en todos los casos es un descenso de la cantidad de gas adsorbido en el catalizador propiamente dicho, reflejado por un descenso de la escala del eje y. En otros aspectos no se denotan diferencias. En todos los casos se atribuyen a isothermas tipo IV según la clasificación de la IUPAC [9], con bucles de histéresis de tipo H3, a excepción de los catalizadores 5%Ru/Al₂O₃-PEGx2 550°C/3h y 5%Ru/Al₂O₃-PEGx2 800°C/3h, en los que se ha utilizado polietilenglicol para sintetizar la alúmina con ciclos de histéresis H2. Al igual que ocurría anteriormente con las alúminas sintetizadas por el método del isopropóxido, se observa la misma tendencia negativa al aumentar la temperatura de calcinación de la alúmina; y parece que en los catalizadores las diferencias de cantidad de gas adsorbido son menos notorias en función de si se utiliza agua, ácido clorhídrico o amoníaco como agente gelificante.

A la vista de los resultados mostrados en la tabla 2.5 y si comparamos los datos obtenidos para los catalizadores Ru/Al₂O₃ con los correspondientes a las alúminas sintetizadas antes de impregnar (tabla 2.4), podemos ver que en todos los casos se produce una disminución de la superficie específica y del volumen de poro, que resulta más o menos acusada dependiendo de cada catalizador. No se observa una tendencia respecto al tamaño de poro, ya que en unos casos la impregnación va asociada a un aumento del mismo,

mientras que en otros casos se produce una disminución de dicho parámetro. Como puede apreciarse al comparar los valores entre sí, se ha obtenido una distribución bastante amplia en cuanto a valores de área superficial, volumen de mesoporo y tamaño medio de poro, lo cual nos ofrece un amplio rango sobre los que llevar a cabo los estudios posteriores de porosidad.

Tabla 2.5. Propiedades texturales de los catalizadores 5%Ru/Al₂O₃ con alúminas sintetizadas.

Catalizador (método de síntesis)	<i>S</i>_{BET} (m²/g)	<i>V</i>_{mesoporo} (BJH)(cm³/g)	<i>D</i>_{poro} (nm)
5%Ru/Al₂O₃ HCl.300°C/5h	225,8	0,8	10,3
5%Ru/Al₂O₃ HCl.500°C/5h	255,9	0,8	9,6
5%Ru/Al₂O₃ H₂O.300°C/5h	245,5	0,9	11,1
5%Ru/Al₂O₃ H₂O.500°C/5h	249,8	1,1	12,9
5%Ru/Al₂O₃ NH₃.300°C/5h	293,4	1	10,6
5%Ru/Al₂O₃ NH₃.500°C/5h	278,5	1,2	12,5
5%Ru/Al₂O₃ PEG-550°C/3h	182,6	0,4	5,8
5%Ru/Al₂O₃ PEG-800°C/3h	130,3	0,3	7,8
5%Ru/Al₂O₃ F127	261,5	1,2	14,1

Si comparamos los valores del tamaño de poro medio obtenidos para estos catalizadores con el valor promedio que se obtuvo para el catalizador sintetizado con alúmina comercial, de 7nm, con independencia del tratamiento de calcinación empleado (tabla 2.1.), podemos ver que dicho parámetro ha crecido considerablemente, llegando a duplicarse en algunos casos. Un análisis más profundo nos muestra que al igual que ocurría

con el catalizador sintetizado con alúmina comercial, la distribución del tamaño de poro de estos catalizadores (representadas en la figura 2.10) muestra en la mayoría de los casos una distribución bimodal. En los catalizadores cuyas alúminas han sido sintetizadas por el método del isopropóxido (figura 2.10 A) se aprecia una pequeña proporción de poros con un tamaño comprendido entre 2 y 5 nm, mientras que la mayor parte de los poros poseen un diámetro de poro entre 6 y 100 nm, comprendiendo mesoporos y macroporos.

Por otro lado, los catalizadores cuyo soporte han sido sintetizados utilizando PEG como agente dispersante (en gris y naranja en la figura 2.10 B), poseen una distribución monomodal del diámetro de poro, que como puede apreciarse, es más o menos amplia en función de la temperatura de calcinación. Los tamaños de poros más frecuentes son 6-8 nm y 8-10 nm, respectivamente. Finalmente, cuando se utiliza Pluronic F127 como agente estructurante (en rosa en figura 2.10 B) se observa una distribución de diámetro de poro mucho más amplia, entre 5-50 nm, con 15 nm como valor más frecuente.

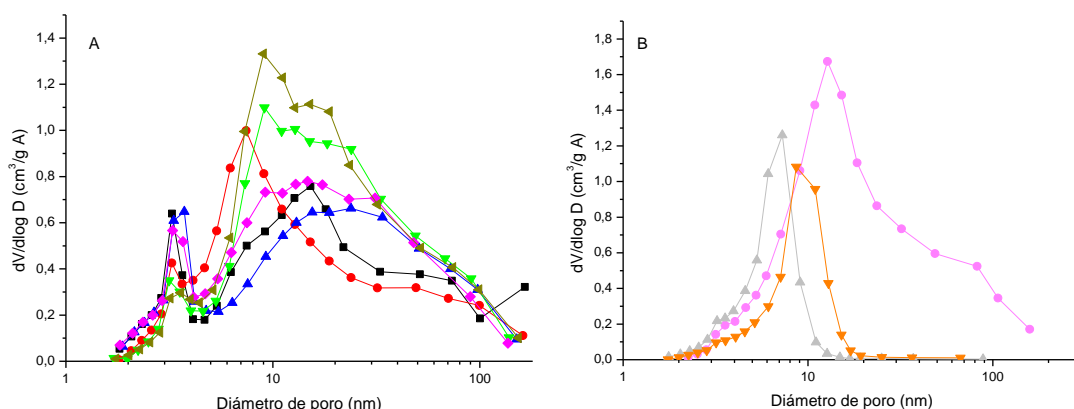


Figura 2.10. Distribución del tamaño de poro para los distintos catalizadores 5%Ru/Al₂O₃ con alúminas sintetizadas. A) 5%Ru/Al₂O₃-HCl 300°C/5h (negro), 5%Ru/Al₂O₃-HCl 500°C/5h (rojo), 5%Ru/Al₂O₃-H₂O 300°C/5h (azul), 5%Ru/Al₂O₃-H₂O 500°C/5h (verde), 5%Ru/Al₂O₃-NH₃ 300°C/5h (rosa), 5%Ru/Al₂O₃-NH₃ 500°C/5h (verde caqui) y B) 5%Ru/Al₂O₃-F127 (rosa claro), 5%Ru/Al₂O₃-PEGx2 550°C/3h (gris) y 5%Ru/Al₂O₃-PEGx2 800°C/3h (naranja).

2.5.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL: DRX

Cada uno de los catalizadores 5%Ru/Al₂O₃ obtenidos por la impregnación de las alúminas sintetizadas han sido también caracterizados por difracción de rayos X. En la figura 2.13. se recogen los difractogramas obtenidos correspondientes a las alúminas impregnadas con un 5% en peso de Ru. Como puede observarse, los difractogramas de los catalizadores cuyos soporte han sido sintetizados con isopropóxido (figura 2.11 A y B 5%Ru/Al₂O₃-F127 en rosa) son prácticamente iguales entre sí; aunque difieren ligeramente de los difractogramas de los dos catalizadores sintetizados con PEG (figura 2.11 B naranja y gris), los cuales son semejantes entre sí y similares a los difractogramas antes mostrados para el catalizador modelo con alúmina comercial (figura 2.3). Estas diferencias se aprecian fundamentalmente en la intensidad de algunos picos de difracción del soporte (recuadrados en azul en la figura) 7.71°, 39.45°, 45.87° y 66.89° (JCPDS 00-077-0403), lo que denota que el método de síntesis empleado produce modificaciones en la estructura de la alúmina. En todos ellos se distingue óxido rutenio (II), con picos de difracción principales a 28.01°, 35.05° y 54,25° (JCPDS 00-040-1290).

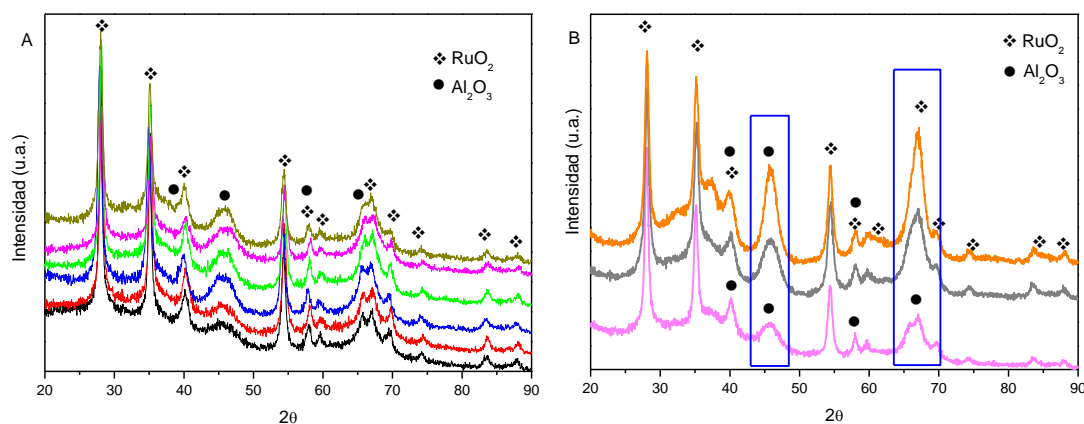


Figura 2.11. Difractogramas correspondientes a un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ con alúminas sintetizadas. A) 5%Ru/Al₂O₃-HCl 300°C/5h (negro), 5%Ru/Al₂O₃-HCl 500°C/5h (rojo), 5%Ru/Al₂O₃-H₂O 300°C/5h (azul), 5%Ru/Al₂O₃-H₂O 500°C/5h (verde), 5%Ru/Al₂O₃-NH₃ 300°C/5h (rosa), 5%Ru/Al₂O₃-NH₃ 500°C/5h (verde caqui) y B) 5%Ru/Al₂O₃-F127 (rosa claro), 5%Ru/Al₂O₃-PEGx2 550°C/3h (gris) y 5%Ru/Al₂O₃-PEGx2 800°C/3h (naranja).

Al igual que anteriormente, se ha aplicado la ecuación de Scherrer sobre el pico más intenso del óxido de rutenio (II) $2\theta = 28.01^\circ$, correspondiente al plano (110), para determinar el dominio cristalino preferente en cada uno de ellos, y así conocer cómo influye el método de síntesis del soporte en el tamaño de los cristales de rutenio que se han originado. Los datos se recogen en la tabla 2.6. Los valores varían entre 13 y 19,5 nm, lo que manifiesta que efectivamente existe cierta dependencia del tamaño del cristal con respecto a la porosidad del soporte utilizado.

Tabla 2.6. Tamaño promedio del cristal obtenido al aplicar la ecuación de Scherrer al plano (110), $2\theta = 28^\circ$, para los distintos catalizadores 5%Ru/Al₂O₃ con alúminas sintetizadas.

Catalizador	Dominio cristalino (nm)
5%Ru/Al₂O₃ Ac.300°C/5h	19,5
5%Ru/Al₂O₃ Ac.500°C/5h	19
5%Ru/Al₂O₃ H₂O.300°C/5h	15,7
5%Ru/Al₂O₃ H₂O.500°C/5h	18,6
5%Ru/Al₂O₃ NH₃.300°C/5h	16,7
5%Ru/Al₂O₃ NH₃.500°C/5h	15
5%Ru/Al₂O₃ PEG-550°C/3h	13
5%Ru/Al₂O₃ PEG-800°C/3h	13,6
5%Ru/Al₂O₃ F127	17

2.5.3. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA: TPR

Los perfiles de reducción a temperatura programa de los distintos catalizadores se muestran en las figuras 2.14 A y B. Como puede apreciarse, en todos ellos se obtiene un único pico de reducción, correspondiente a la reducción de RuO_2 a Ru^0 . Sí existe una dependencia respecto al método de síntesis utilizado para el soporte, que se ve reflejada cualitativamente en la anchura e intensidad de los picos, así como en la temperatura máxima de los mismos.

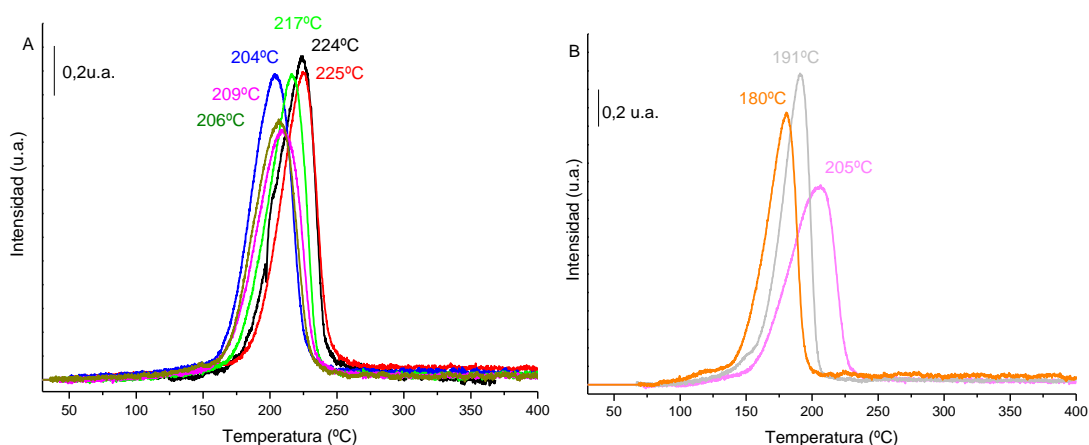


Figura 2.14. Perfil de TPR de los catalizadores 5%Ru/ Al_2O_3 con alúminas sintetizadas. A) 5%Ru/ Al_2O_3 -HCl 300°C/5h (negro), 5%Ru/ Al_2O_3 -HCl 500°C/5h (rojo), 5%Ru/ Al_2O_3 - H_2O 300°C/5h (azul), 5%Ru/ Al_2O_3 - H_2O 500°C/5h (verde), 5%Ru/ Al_2O_3 - NH_3 300°C/5h (rosa), 5%Ru/ Al_2O_3 - NH_3 500°C/5h (verde caqui) y B) 5%Ru/ Al_2O_3 -F127 (rosa claro), 5%Ru/ Al_2O_3 -PEGx2 550°C/3h (gris) y 5%Ru/ Al_2O_3 -PEGx2 800°C/3h (naranja).

2.5.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA: SEM

A continuación se muestran las imágenes obtenidas por el microscopio electrónico de barrido para los distintos catalizadores 5%Ru/ Al_2O_3 cuyas alúminas han sido sintetizadas en distintas condiciones (figuras 2.13 a 2.17).

Cuando la síntesis de la alúmina se lleva a cabo con isopropóxido de aluminio y ácido clorhídrico como agente gelificante y se calcina a 300°C se obtiene una distribución homogénea de las partículas y no se detecta la formación de cristales de mayor tamaño (imágenes 2.13 A y B). En cambio, cuando la temperatura de calcinación se aumenta a 500°C, sí se ha detectado la formación de algún cristal aislado, como el que se aprecia en la figura 2.13 D, con un tamaño en torno a media micra de longitud.

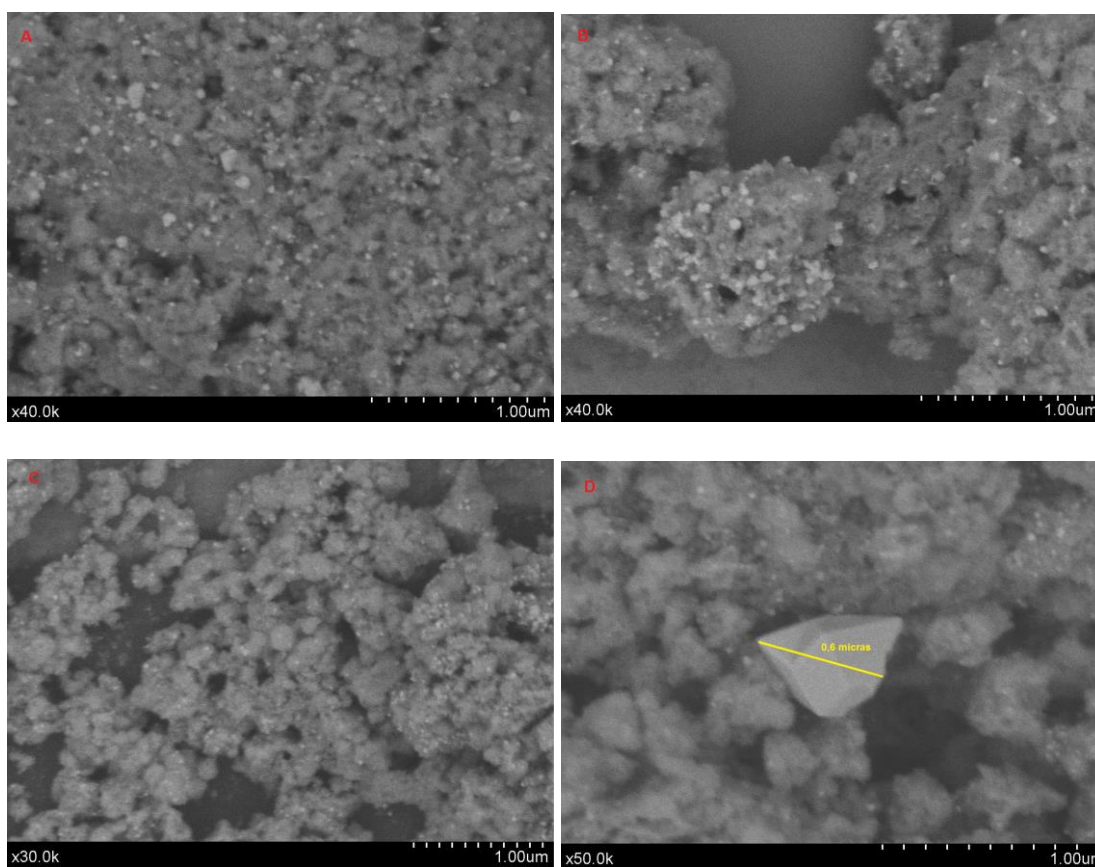


Figura 2.13. Fotografías microscopio SEM para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ cuya alúmina ha sido sintetizada a través de isopropóxido de aluminio en medio ácido, calcinado a 300°C/5h (A y B) y 500°C/5h (C y D).

Por otro lado, cuando se utiliza agua como agente gelificante se aprecia la misma tendencia: tras calcinación a 300°C las partículas son de un tamaño bastante homogéneo (figura 2.14 A), pero al calcinar a 500°C se detectan algunos cristales aislados de mayor tamaño, sobre 0,4 micras (figura 2.14 C) en este caso.

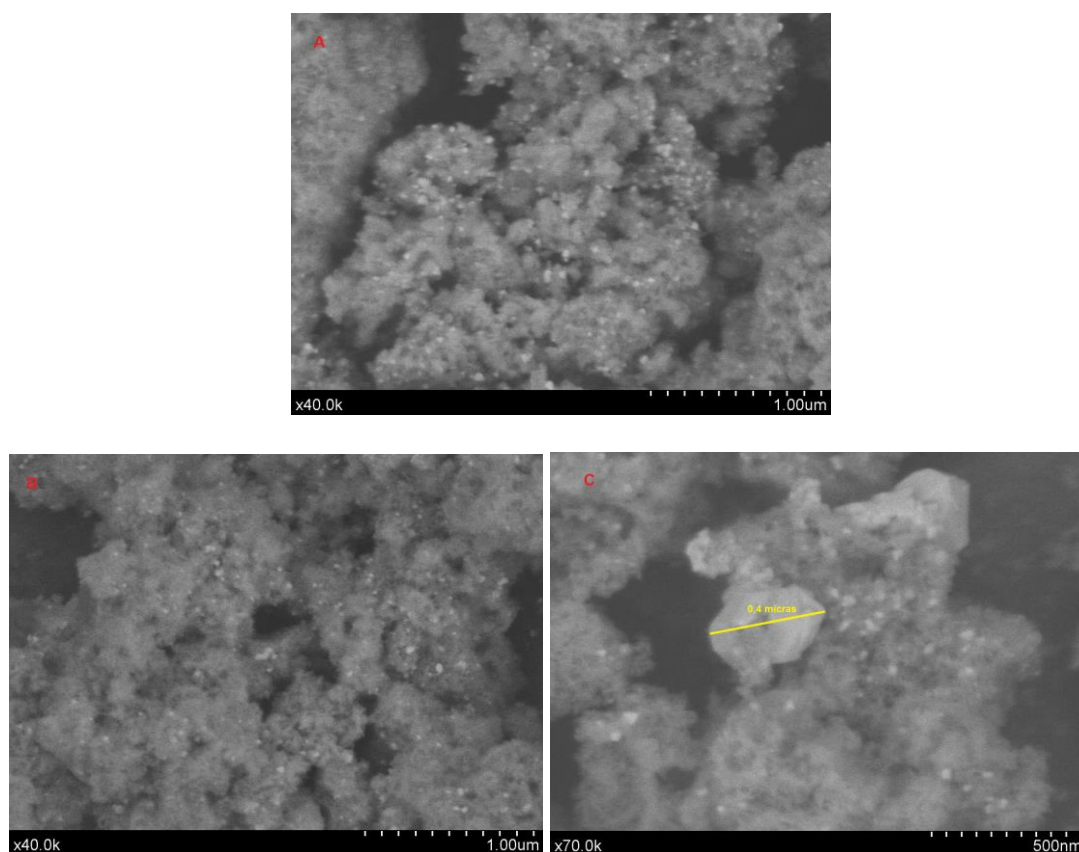


Figura 2.14. Fotografías microscopio SEM para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ cuya alúmina ha sido sintetizada a través de isopropóxido de aluminio en agua, calcinado a 300°C/5h (A) y 500°C/5h (B y C).

Finalmente, cuando se produce la gelificación en medio básico, ocurre el efecto contrario, al calcinar a 300°C las partículas son pequeñas y homogéneas, aunque sí se ha observado algún cristal aislado como el que se muestra en la figura 2.15 B, en torno a 0,7

micras; cuando se calcina a 500°C no se ha detectado la formación de dichos cristales (figura 2.15 C).

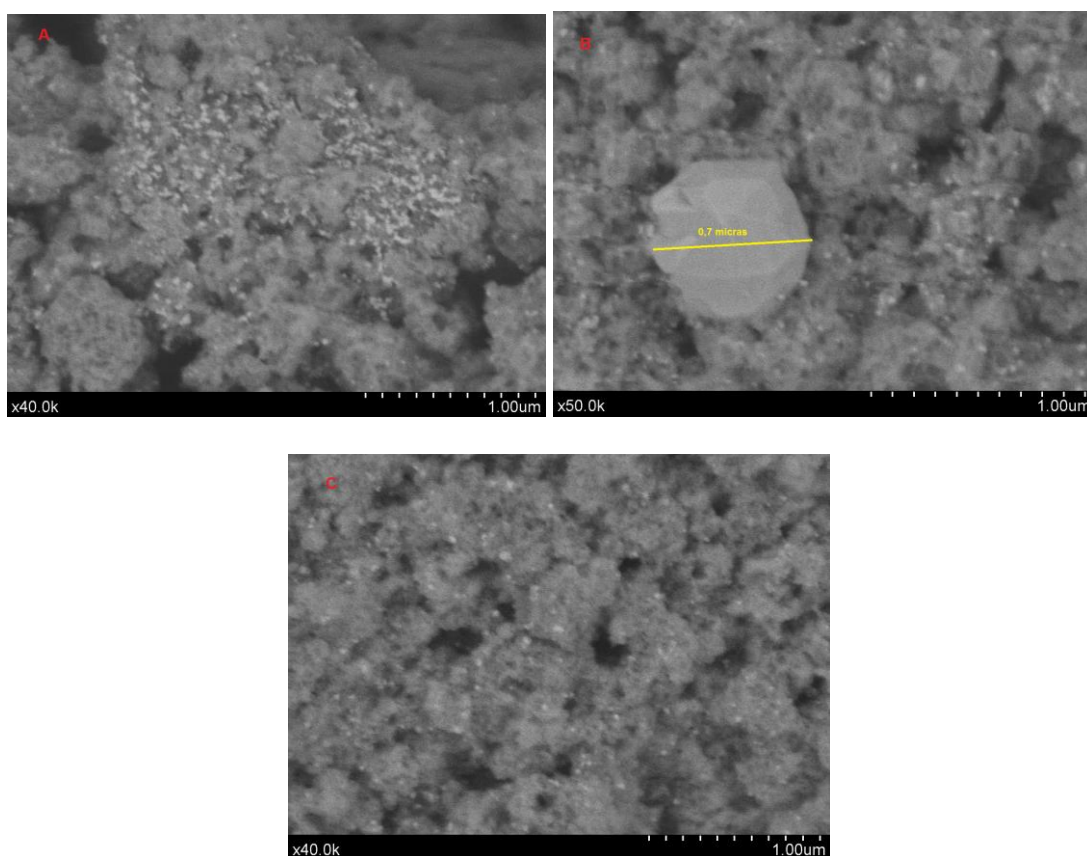


Figura 2.15. Fotografías microscopio SEM para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ cuya alúmina ha sido sintetizada a través de isopropóxido de aluminio en medio básico, calcinado a 300°C/5h (A y B) y 500°C/5h (C).

En la figura 2.16 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido de los dos catalizadores sintetizados utilizando polietilenglicol como agente estructurante, calcinado a 550°C/3h (figuras A y B) y 800°C/3h (figuras C y D). En ambos casos se

producen cristales poliédricos de rutenio, de tamaño menor que en los casos anteriores pero son bastante más frecuentes.

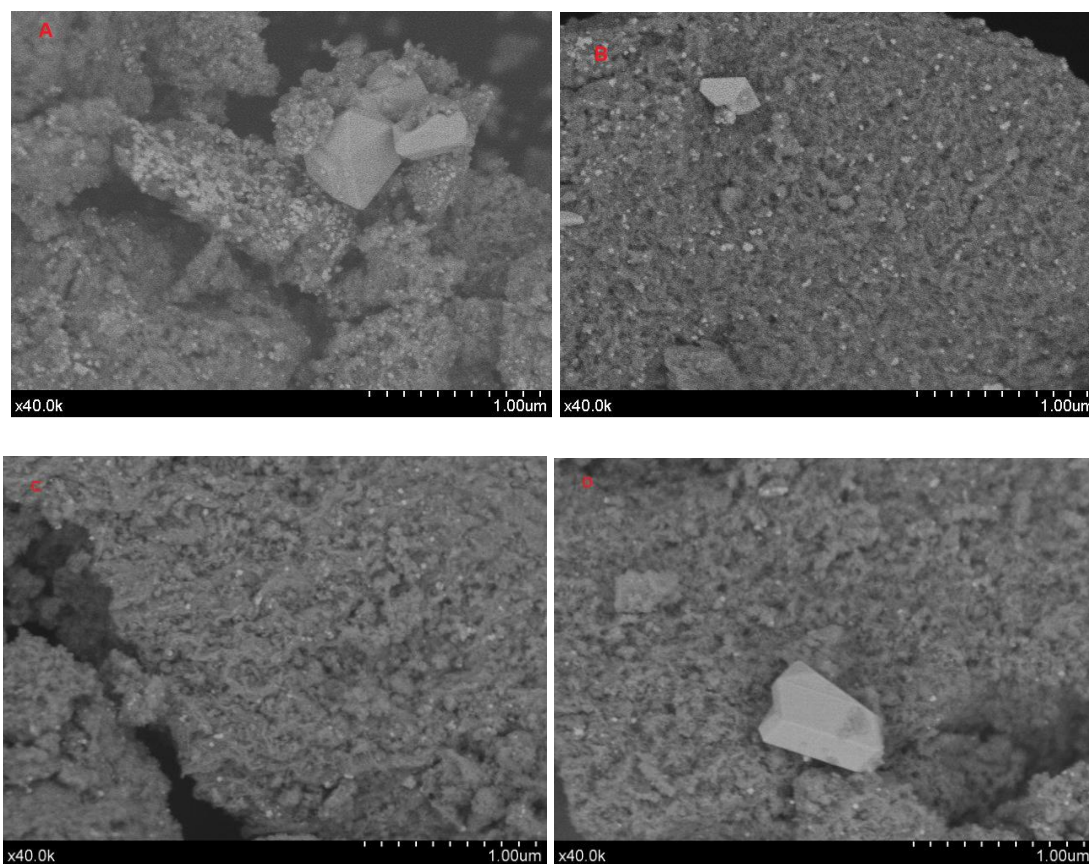


Figura 2.16. Imágenes del microscopio SEM para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ cuya alúmina ha sido sintetizada a utilizando PEG como agente gelificante. Calcinación a 550°C/3h (A y B), calcinación a 800°C/ 3h (C y D).

Por último se muestran las imágenes SEM del catalizador cuya alúmina fue sintetizada también a partir de isopropóxido de aluminio, pero usando en esta ocasión Pluronic F127 como agente estructurante (figura 2.17). Esta muestra difiere ligeramente de todas las anteriores, en lo que a la alúmina se refiere, ya que su aspecto no es estructurado como los de los otros catalizadores, sino que se asemejan a una nube de algodón con pelillos

deshilachados. Esta estructura peculiar de la alúmina puede ser la responsable de su alta superficie específica y como consecuencia se forman poros más grandes (tabla 2.6).

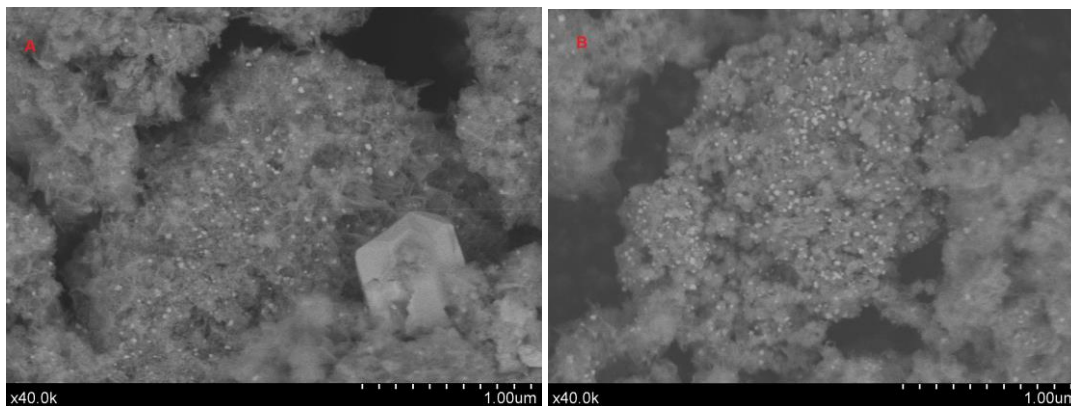


Figura 2.17. Imágenes del microscopio SEM para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ con alúmina previamente calcinada a 600°C/ 6h antes de soportar el rutenio.

2.6. BIBLIOGRAFÍA CAPITULO 2:

- [1] M. Bartolini, J. Molina, J. Alvarez, M. Goldwasser, P. Pereira Almaso, M.J.P. Zurita, Effect of the porous structure of the support on hydrocarbon distribution in the Fischer-Tropsch reaction, J. Power Sources. 285 (2015) 1–11. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.03.081.
- [2] A.M. Saib, M. Claeys, E. van Steen, Silica Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts: Effect of Pore Diameter of Support, Catal. Today. 71 (2002) 395–402. doi:10.1016/S0920-5861(01)00466-7.
- [3] E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, Fischer-Tropsch Synthesis on Cobalt and Ruthenium . Metal Dispersion and Support Effects on Reaction Rate and Selectivity, J. Catal. 137 (1992) 212–224.
- [4] J.A. Lapszewicz, H.J. Loeh, J.R. Chipperfield, The effect of catalyst porosity on methane

- selectivity in the Fischer-Tropsch reaction, *J.Chem.Soc.Chem.Commun.* (1993) 913–914.
- [5] Z.-X. Sun, T.-T. Zheng, Q.-B. Bo, M. Du, W. Forsling, Effects of calcination temperature on the pore size and wall crystalline structure of mesoporous alumina., *J. Colloid Interface Sci.* 319 (2008) 247–251. doi:10.1016/j.jcis.2007.11.023.
- [6] R. Zhao, F. Guo, Y. Hu, H. Zhao, Self-assembly synthesis of organized mesoporous alumina by precipitation method in aqueous solution, *Microporous Mesoporous Mater.* 93 (2006) 212–216. doi:10.1016/j.micromeso.2006.02.024.
- [7] M.Á. Centeno, C. Portales, I. Carrizosa, J.A. Odriozola, Gold supported CeO₂/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation: Influence of the ceria phase, *Catal. Letters.* 102 (2005) 289–297. doi:10.1007/s10562-005-5871-5.
- [8] C. Lesaint, W.R. Glomm, Ø. Borg, S. Eri, E. Rytter, G. Øye, Synthesis and characterization of mesoporous alumina with large pore size and their performance in Fischer–Tropsch synthesis, *Appl. Catal. A Gen.* 351 (2008) 131–135. doi:10.1016/j.apcata.2008.09.008.
- [9] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J.P. Olivier, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *App.Chem.* 87 (2015) 1051–1069.
- [10] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catal. Today.* 41 (1998) 207–219.
- [11] D. Üner, M.Y. Aslan, Using spilled over hydrogen in NH₃ synthesis over supported Ru catalysts, *Catal. Today.* 272 (2016) 49–57. doi:10.1016/j.cattod.2015.11.038.
- [12] Z. Wu, Y. Duan, S. Ge, A.C.K. Yip, F. Yang, Y. Li, et al., Promoting hydrolysis of ammonia borane over multiwalled carbon nanotube-supported Ru catalysts via hydrogen spillover, *Catal. Commun.* 91 (2017) 10–15. doi:10.1016/j.catcom.2016.12.007.
- [13] T.N. Phaahlamohlaka, D.O. Kumi, M.W. Dlamini, R. Forbes, L.L. Jewell, D.G. Billing, et al., Effects of Co and Ru Intimacy in Fischer-Tropsch Catalysts Using Hollow Carbon Sphere Supports: Assessment of the Hydrogen Spillover Processes, *ACS Catal.* 7 (2017) 1568–1578. doi:10.1021/acscatal.6b03102.

CAPÍTULO 3

CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN ESTÁTICO

ÍNDICE Capítulo 3:

Página:

3.1.	CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE	144
3.1.1.	Influencia del grado de hidroxilación de la alúmina	145
3.1.2.	Evidencia de la disociación del CO. Mecanismo del carburo.	159
3.1.3.	Efecto de la disociación del CO sobre el estado de la superficie	162
3.1.4.	Estudio del tamaño de partícula por TEM	166
3.2.	EFFECTO DEL HIDRÓGENO	168
3.2.1.	Adsorción de H ₂ en una superficie precubierta en CO.....	169
3.2.2.	Adsorción de CO en una superficie precubierta con hidrógeno	172
3.2.3.	Efecto de la relación H ₂ /CO.....	177
3.3.	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.....	183
3.3.1.	Incorporación de los gases a 150°C	184
3.3.2.	Estudios a diferentes temperaturas.....	189
3.4.	ESTUDIOS DE ADSORCIÓN A LA TEMPERATURA DE REACCIÓN	193
3.4.1.	Adsorción de CO a 150°C.....	194
3.4.2.	Efecto del H ₂ en una superficie saturada en CO	199
3.4.3.	Coadsorción de una mezcla equimolecular CO+H ₂ a 150°C	202
3.5.	EFFECTO DE LA PRESENCIA DE AGUA.....	205
3.5.1.	Efecto de la presencia de agua en baja concentración.....	206
3.5.2.	Comparación de los experimentos	208
3.5.3.	Efecto de la presencia de agua en altas concentraciones	211
3.6.	CONCLUSIONES GENERALES DEL CAPÍTULO	216
3.7.	BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 3.....	219

Con este tercer capítulo comienza la presentación de resultados sobre el estudio de catalizadores de rutenio soportado sobre alúmina, que pueden ser considerados como catalizadores modelo para la síntesis de Fischer-Tropsch. Inicialmente se ha llevado a cabo la caracterización de los mismos mediante adsorción de CO a temperatura ambiente y seguidamente se ha estudiado la influencia que tiene sobre las especies superficiales la presencia de H₂, el aumento de la temperatura y la adición de agua. Para ello se ha utilizado un sistema de espectroscopía infrarroja *in situ* descrito en el capítulo de “*Técnicas instrumentales*”, que permite la adición de cantidades conocidas de reactivos usando un volumen calibrado; a excepción de los experimentos que se muestran en los puntos 3.4. y 3.5. de este capítulo, que fueron realizados durante una estancia en la Universidad de Normandía (Caen, Francia). Este otro equipo, también descrito en el capítulo de “*Técnicas instrumentales*”, presenta la ventaja de que se permite adquirir espectros a la temperatura del horno, lo que nos permite analizar las diferencias entre las especies superficiales a distintas temperaturas. Todos ellos servirán de partida para los estudios que se llevarán a cabo posteriormente haciendo uso del equipo *in operando* (DRIFTS-MS).

El monóxido de carbono es muy utilizado como molécula sonda para la caracterización de superficies mediante el análisis de las distintas especies formadas al adsorberse el CO sobre la misma [1–9]. En nuestro caso, además, el CO es uno de los reactivos de Fischer-Tropsch, por lo que el estudio de su interacción con la superficie resulta fundamental para aclarar ciertos aspectos acerca de la primera etapa de esta compleja reacción.

Dado que estas experiencias se han hecho a presión atmosférica, las reacciones de crecimiento de cadena no son apreciables, pero permiten obtener información acerca de las características de la superficie y de su interacción con las moléculas de CO.

Como se comentó en la introducción, una de las cuestiones abiertas en la síntesis de Fischer-Tropsch es el papel que desempeña el agua en el proceso catalítico. Hasta el momento no hay nada concluyente establecido en la bibliografía, especialmente en el caso del rutenio donde los experimentos son muy escasos, y en ocasiones, los resultados publicados pueden resultar contradictorios. Lo cierto es que cuando se intenta establecer si el agua juega, o no, un papel en el mecanismo de reacción, no sólo se hace referencia a la adición de agua al flujo de entrada al reactor, sino al agua que intrínsecamente se genera

como subproducto de la reacción, dado que en ambos casos se puede afectar el estado de la superficie, o incluso, como algunos autores proponen, participar en el mecanismo de reacción [10,11]. En este sentido, la alúmina resulta ser un soporte que presenta multitud de grupos hidroxilos, difícilmente clasificables debido a su compleja estructura [3,12]. Es por ello, que al final del capítulo se recogen diferentes experiencias en las que se adiciona agua en distintas cantidades, para estudiar cómo repercute su presencia en la adsorción del monóxido de carbono.

Para conseguir llegar a entender al menos la primera etapa de la reacción de Fischer Tropsch, la adsorción de reactivos, se ha comenzado por estudiar la adsorción de CO a temperatura ambiente sobre un catalizador modelo 5% Ru/Al₂O₃ en distintas condiciones. Por un lado intentaremos evidenciar la influencia del grado de hidroxilación del soporte sobre las especies superficiales formadas tras su interacción con CO. El estudio detallado de estos resultados ha necesitado establecer cuál es el papel que desempeña el soporte, por lo que se han llevado a cabo adsorciones de CO y CO₂ sobre γ -Al₂O₃-soporte. Y por otro lado, se ha establecido la influencia que la temperatura, la presencia de H₂ y la cantidad del mismo (relación H₂/CO) ejercen sobre las especies formadas, la primera etapa de la reacción y a partir de las cuales se iniciarían las reacciones de crecimiento de la cadena.

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE

Este primer conjunto de experimentos consiste en la adsorción a temperatura ambiente de monóxido de carbono sobre nuestro catalizador de rutenio soportado (usando alúmina comercial como soporte). Pero los catalizadores requieren una activación previa en una atmósfera de H₂ a altas temperaturas, para obtener el metal en su estado fundamental, que es la fase activa en FT. Por ello, inicialmente el catalizador se activa en atmósfera de hidrógeno, calentando a 450°C durante 2h, con el fin de asegurar que el rutenio está en estado metálico. Las condiciones de activación fueron tomadas de la bibliografía [4,13,14]. El TPR mostrado en el capítulo de caracterización (figura 2.5 página 122) nos indica que en estas condiciones el rutenio se encuentra totalmente reducido.

Dado que la presencia de agua puede modificar el grado de hidroxilación del soporte, hemos iniciado el estudio intentando determinar la influencia de este parámetro.

3.1.1. Influencia del grado de hidroxilación de la alúmina

Se adicionaron dosis sucesivas de CO a temperatura ambiente en la celda IR, tomando espectros tanto de la superficie como de los gases presentes en la misma tras la adición de cada dosis, y se analizó la evolución de las especies superficiales con el cubrimiento de CO. Para estudiar cómo influye el grado de hidroxilación del soporte sobre la interacción del CO con la superficie, es necesario partir de superficies, que tras activación, presenten diferentes densidades de grupos hidroxilos. Para conseguirlo, se tomaron muestras del mismo catalizador y se activaron de la misma forma, solamente cambiando la velocidad de enfriamiento hasta temperatura ambiente después de activar (a la cual se lleva a cabo la adsorción de CO). En un caso, después de las dos horas de activación en atmósfera reductora, la muestra se sacó del horno y a temperatura ambiente, se sometió a un tratamiento a vacío para retirar todo el hidrógeno y las especies que se hayan podido formar o desorber durante la activación y que se encuentran dentro de la celda. El espectro resultante tras el tratamiento se muestra en la figura 3.1 (espectro negro). En otro caso, tras activar exactamente en las mismas condiciones, la muestra se mantuvo dentro del horno apagado durante el tratamiento a vacío hasta que se enfrió a temperatura ambiente. En este segundo caso la velocidad de enfriamiento está gobernada por la inercia térmica del horno, siendo mucho más lenta que en el caso anterior (espectro rojo en figura 3.1). Si comparamos los espectros obtenidos a temperatura ambiente de las muestras activadas y enfriadas a distintas velocidades, encontramos diferencias significativas. Tras el enfriamiento rápido (espectro negro) vemos que en la región de OH ligados (región $3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$) aparece una banda ancha e intensa centrada a 3540 cm^{-1} , lo que unido a la presencia de una banda alrededor de 1650 cm^{-1} (no mostrada), es indicativo de un cierto grado de hidratación del soporte. En el segundo caso (enfriamiento lento), las bandas a 3540 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} disminuyen considerablemente de intensidad (espectro rojo). En base a estas primeras observaciones, denominaremos “superficie húmeda” a la situación obtenida tras un enfriamiento rápido y “superficie seca” a la resultante tras un enfriamiento lento.

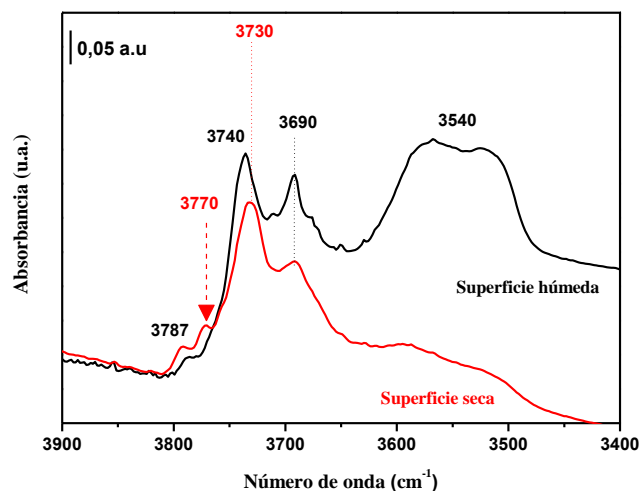


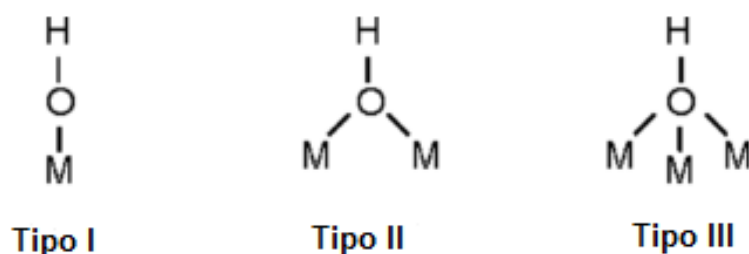
Figura 3.1. Región 3900-3000 cm^{-1} de los espectros del catalizador activado con la superficie seca (rojo) y húmeda (negro).

Las diferencias observadas pueden explicarse considerando el procedimiento experimental que hemos seguido. De manera general, podemos decir que durante el proceso de activación del catalizador, y como consecuencia del calentamiento, se desorben diferentes especies de la superficie del mismo, fundamentalmente agua y dióxido de carbono que permanecen dentro de la celda durante todo el tratamiento térmico y que se eliminan en el posterior tratamiento a vacío. De acuerdo a ello, cuando llevamos a cabo el enfriamiento rápido de la muestra, resulta muy posible que debido a la disminución brusca de la temperatura, parte de las moléculas de agua se readsorban sobre la superficie llevando a lo que hemos llamado “superficie húmeda”. Sin embargo, cuando mantenemos la muestra dentro del horno, el tratamiento a vacío se inicia a alta temperatura, de manera que la readsorción está más desfavorecida y llegaríamos a lo que hemos denominado “superficie seca”.

Además de esta banda indicativa de la presencia de agua, encontramos más diferencias entre ambas situaciones.

En el espectro de la superficie seca (figura 3.1), observamos dos bandas de muy baja intensidad a 3787 y 3770 cm^{-1} atribuidas según Onfroy y col. a hidroxilos tipo (I) sobre aluminios con coordinación tetraédrica ($\text{Al}^{\text{IV}}\text{-OH}$) [15]. De acuerdo al trabajo de Morterra y colaboradores [12] la banda a 3770 cm^{-1} pone de manifiesto la presencia de defectos cristalográficos (vacantes catiónicas en la esfera de coordinación del Al^{IV}) que se crean durante la deshidratación y que hacen de estos hidroxilos los más reactivos en las alúminas. Las bajas intensidades de estas bandas responden al hecho de la menor ocupación de los sitios tetraédricos en comparación con los octaédricos [15]. Se observan además bandas de mayor intensidad debidas a hidroxilos tipo (II), ($\text{Al}^{\text{IV}}\text{Al}^{\text{VI}}\text{OH}$), y (III), ($\text{Al}^{\text{VI}}\text{OH}$), a 3730 y 3690 cm^{-1} respectivamente [3,12]. En el capítulo inicial de introducción se ha recogido la clasificación completa de los tipos de hidroxilos presentes en la superficie de la alúmina en función de los diferentes modelos existentes.

En el caso de la superficie húmeda (figura 3.1), las intensidades de las bandas correspondientes a hidroxilos tipo (II) y (III) son mayores que en el caso anterior, mientras que la de la banda a 3787 cm^{-1} , ($\text{Al}^{\text{IV}}\text{-OH}$), disminuye, probablemente debido a su interacción con el agua “readsorbida” durante la etapa de enfriamiento. Es importante destacar que la banda atribuida a hidroxilos tipo (II) se observa en este caso a 3740 cm^{-1} (en lugar de a 3730 cm^{-1} como en el caso de la superficie seca). La diferencia entre ambas especies radica en la coordinación de los átomos de alúmina. En relación con este hecho, algunos trabajos proponen que el tratamiento térmico de alúminas provoca una reestructuración superficial de las mismas [15,16]. Según estos autores, dicha modificación superficial está relacionada con un cambio en la coordinación de los átomos de aluminio, sin que ello implique una modificación del tipo de hidroxilo. En nuestro caso, el agua readsorbida tras el tratamiento térmico permite detectar dicha modificación inducida por la misma, y sugiere que los ciclos hidratación/rehidratación de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (al menos a 450°C) no son completamente reversibles.



Esquema 3.1. Clasificación de hidroxilos existentes en la superficie de alúmina. Imagen adaptada de T. Onfroy y col. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 3671–3679 [15].

Además, la banda a 3770 cm^{-1} (hidroxilo tipo (I) asociado a defectos) no se observa en el caso de la superficie húmeda, lo que está de acuerdo con la idea de que el agua que se readsorbe puede estar ocupando esos defectos [17]. Sin duda, el cambio más significativo en cuanto a intensidad lo muestra la banda debida a hidroxilos ligados (3540 cm^{-1}), dado que este tipo de OH muestra la menor estabilidad térmica y son por tanto, los primeros en aparecer/desaparecer durante los procesos de hidratación/deshidratación por una vía reversible [18].

De acuerdo a estas observaciones, podemos decir que, diferentes velocidades de enfriamiento dan lugar a superficies “activadas” con diferentes tipos y densidad de hidroxilos, lo que en nuestro caso resulta adecuado para poder estudiar su influencia sobre las especies superficiales formadas por interacción con el CO (caracterización superficial). Hay que indicar en este punto que el soporte, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se ha sometido a tratamientos similares de activación y enfriamiento en distintas condiciones, y se han obtenido los mismos resultados (no mostrados), lo que indica que la presencia del metal no afecta de manera apreciable a la distribución y comportamiento de los hidroxilos.

Una vez conocida la distribución de hidroxilos en cada caso, llevamos a cabo la caracterización de las superficies “húmeda” y “seca” (tanto del soporte como del catalizador),

mediante la adsorción de CO a temperatura ambiente, y los resultados se describen a continuación.

A) Caracterización de la “superficie húmeda”

En primer lugar, se activó una muestra del soporte, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y se enfrió rápidamente hasta temperatura ambiente. Tras este proceso, el perfil de hidroxilos que muestra el espectro de IR es igual que el obtenido para el catalizador (espectro negro figura 3.1.), discutido previamente, por lo que no se incluyen los resultados. Tras la adsorción de CO sobre el soporte, no se observó la formación de especies superficiales ni la modificación de los hidroxilos, lo que pone de manifiesto que no se da la interacción entre el CO y la alúmina en estas condiciones (temperatura ambiente y bajas presiones).

Sin embargo, cuando se adsorbe CO sobre la superficie húmeda del catalizador, $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, se detectó la formación de bicarbonatos (figura 3.2A) además de modificaciones significativas en la región de hidroxilos (figura 3.2B). A continuación, analizaremos cada una de las regiones.

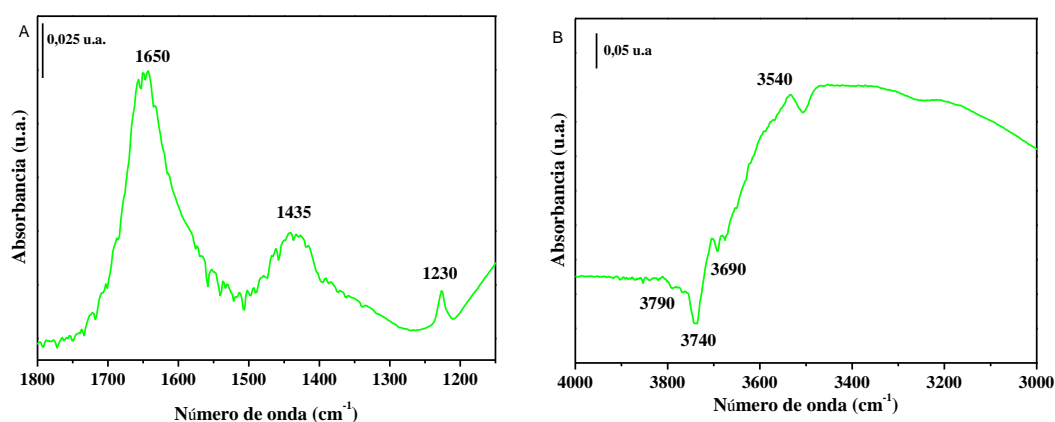
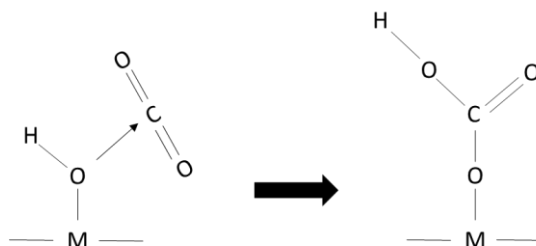


Figura 3.2. Espectro correspondiente a la saturación con CO de un catalizador con superficie húmeda A) región 1800-1100 cm^{-1} y B) 4000-3000 cm^{-1} .

En la figura 3.2.A se muestra el espectro diferencia entre el correspondiente a la superficie saturada con CO y el de la superficie activada, por lo que las bandas positivas son las correspondientes a las especies que se forman y las negativas a las que desaparecen. Las bandas positivas a 1650, 1435 y 1230 cm^{-1} son debidas a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del grupo COO^- y al modo de flexión de los grupos OH de las especies bicarbonato, respectivamente [6,19–21]. Estas bandas son características de los llamados bicarbonatos B1 por Morterra y colaboradores [19]. La vibración $\nu(\text{OH})$ de los bicarbonatos se observa alrededor de 3620 cm^{-1} , enmascarada en este caso por la intensa región de hidroxilos asociados (alrededor de 3400 cm^{-1}). A mayores frecuencias observamos la desaparición (bandas negativas) de bandas a 3740 y 3690 cm^{-1} fundamentalmente, aunque también se detecta una pequeña disminución de la de 3790 cm^{-1} . El crecimiento de una banda ancha en la región de 3400 cm^{-1} es indicativa de la formación (banda positiva) de hidroxilos durante la adsorción de CO.

Como es bien sabido, los bicarbonatos se forman por interacción de CO_2 con los hidroxilos del soporte [1] (esquema 3.2), por lo que su formación tras adsorber CO sobre el catalizador (y su ausencia tras su adsorción en el soporte) claramente indica que incluso a temperatura ambiente, el CO se oxida, al menos en parte, a CO_2 con la participación del metal. Dado que la región de hidroxilos es compleja, hemos llevado a cabo la adsorción de CO_2 sobre el soporte (húmedo) para poder determinar de manera clara cuáles son los hidroxilos implicados en la formación de bicarbonatos y si la presencia del metal provoca que se den otros procesos que impliquen la participación de los hidroxilos.



Esquema 3.2. Esquema para la formación de bicarbonatos propuesto por Lavalley y col. Imagen adaptada de J.C. Lavalley *Catal. Today*. 27 (1996), 377–401 [1].

Los espectros que se obtienen tras la saturación de la alúmina (húmeda) con CO_2 se muestran en la figura 3.3. Podemos observar que las bandas de bicarbonatos son exactamente las mismas que las observadas en el catalizador (1650 , 1435 y 1230 cm^{-1}). En la región de hidroxilos se observa la banda correspondiente al modo $\nu(\text{O-H})$ de los bicarbonatos (3620 cm^{-1}) y la desaparición de los hidroxilos a 3740 y 3690 cm^{-1} . Por lo tanto, deducimos que son los hidroxilos tipo (II) y (III) los que están principalmente implicados en la formación de estas especies B1. Hay que destacar además, que no se observa la banda ancha en los alrededores de 3400 cm^{-1} , detectada en el caso del catalizador y que sugiere la formación de cierta cantidad de hidroxilos. Esto hace sospechar que en presencia del metal pueden darse procesos adicionales a la formación de bicarbonatos.

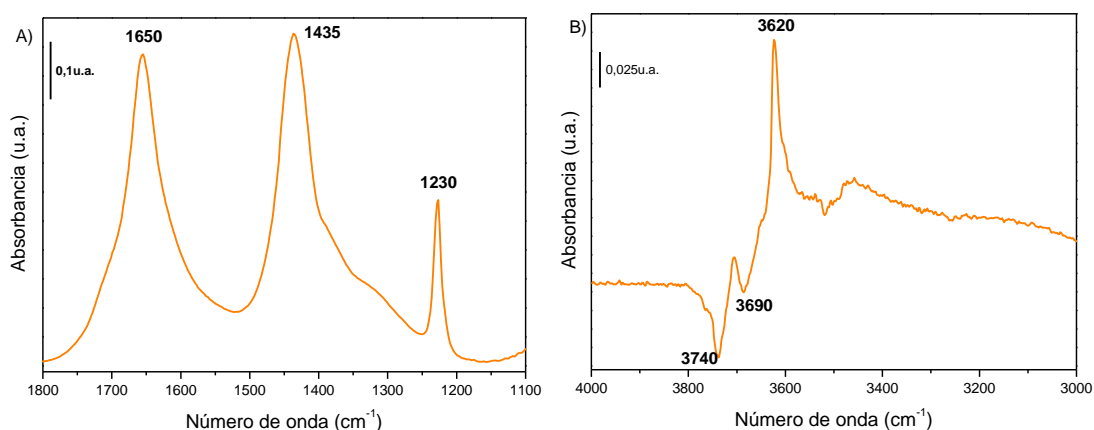


Figura 3.3. Espectros correspondientes a la saturación con CO_2 sobre alúmina con superficie húmeda A) región $1800\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ y B) $4000\text{--}300\text{ cm}^{-1}$.

Dado que las especies bicarbonato en el soporte (formadas tras adsorber CO_2) son iguales a las observadas en el catalizador (tras adsorber CO), es evidente que se da la oxidación de CO a CO_2 , con la participación del metal, a temperatura ambiente. Además, la ligera disminución de la banda a 3790 cm^{-1} así como la formación de agua, observadas en el

caso del catalizador (y no en el del soporte), deben ser el resultado de procesos en los que el metal está implicado, y que analizaremos seguidamente.

La producción de CO₂ a partir de CO puede darse por dos vías [22]:



La interacción del CO con los OH del soporte para dar CO₂ e hidrógeno se da vía formiatos (HCOO⁻), cuya descomposición en los productos está catalizada por el Ru [23]. En nuestro caso, no se observan formiatos en ninguno de los casos, ni siquiera tras la adsorción de CO sobre la γ -Al₂O₃ (donde la descomposición de los mismos no está catalizada), lo que indica que la interacción CO-OH no está favorecida a temperatura ambiente y permite descartar esta vía de producción de CO₂. Por lo tanto, la reacción de Boudouard (ecuación 2) parece ser la responsable de la oxidación del CO [6,24,25]. Dado que esta reacción implica la disociación del CO sobre el metal, la presencia de fragmentos C* y O* tras su adsorción debe ser tomada en cuenta en la interpretación de resultados. Así, por ejemplo, la formación de agua observada durante la adsorción de CO sobre el catalizador podría estar relacionada con la presencia de esos fragmentos. Para intentar obtener información sobre su procedencia, analizaremos la región de carbonilos.

En dicha región, observamos el crecimiento de bandas a 2183, 2127, 2073, 2051 y 2020 cm⁻¹ con el aumento de la cantidad CO introducida en la celda (figura 3.5). El par de bandas a 2127 y 2073 cm⁻¹ se atribuye a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica respectivamente de dicarbonilos de rutenio [7,21]. Como se ha explicado en el capítulo inicial de “Introduction générale”, en dichas especies [Ru^{δ+}(CO)₂], el rutenio presenta una baja densidad electrónica (Ru^{δ+}), y pone de manifiesto que la interacción con el CO induce la modificación de estos sitios. Considerando la “équation 3” del citado capítulo, donde se recoge el consumo de hidroxilos para su formación, podemos afirmar que la ligera disminución de la banda a 3790 cm⁻¹ observada tras adsorción de CO sobre el catalizador húmedo (pero no en los experimentos llevados a cabo con el soporte), está relacionada con la formación de dicarbonilos. Además, de acuerdo a esta reacción, junto con los dicarbonilos, se produce

hidrógeno, que podría reaccionar con los fragmentos O^* (resultantes de la disociación del CO) generando cierta cantidad de agua que se adsorbe sobre la superficie siendo responsable de la banda ancha observada alrededor de 3400 cm^{-1} . Este hecho está de acuerdo con algunos trabajos que ponen de manifiesto que la formación de agua ($O^* + H_2 \rightarrow H_2O$) está favorecida respecto a la de metano ($C^* + H_2 \rightarrow CH_4$) y explica por qué a temperatura ambiente observamos la formación del primero pero no del segundo en los gases dentro de la celda de IR.

P.Basu y col. [8] establecen que los OH relacionados con la formación de gem-dicarbonilos se consumen a 3735 y 3679 cm^{-1} en catalizadores de Rh/Al_2O_3 , y sólo un tipo de hidroxilo a 3741 cm^{-1} cuando el soporte es sílice (Rh/SiO_2). Como en el caso de la sílice el número de grupos hidroxilos disponibles es bastante menor que en la alúmina, la concentración de dicarbonilos formados será bastante menor. Estas frecuencias no son coincidentes con nuestros resultados, ya que bandas a frecuencias similares (3740 y 3690 cm^{-1}) han sido atribuidas a la formación de bicarbonatos en nuestro caso, mientras que nosotros asociamos el consumo de un hidroxilo a 3790 cm^{-1} con la formación de los gem-dicarbonilos.

Como puede observarse, la banda con máximo a 2073 cm^{-1} es bastante ancha y asimétrica, lo que sugiere la presencia de distintas componentes. Un análisis de derivadas segundas confirma la presencia de dos bandas más, a 2051 y 2020 cm^{-1} , atribuidas a carbonilos lineales sobre Ru metálico [5,26–28]. La banda a 2183 cm^{-1} , indica que el CO se adsorbe sobre sitios rutenio con una cierta densidad de carga positiva [29,30]. La presencia de esta banda resulta sorprendente, dado que el catalizador ha sido pretratado en H_2 a 450°C , condiciones en las que de acuerdo al perfil TPR (figura 2.5 página 122), todo el Ru debe encontrarse en forma metálica. La única explicación a este hecho que podemos dar de momento, es que existan sitios de Ru afectados por los fragmentos O^* , generados por disociación del CO que no hayan sido hidrogenados, y que puedan afectar la densidad electrónica de los sitios.

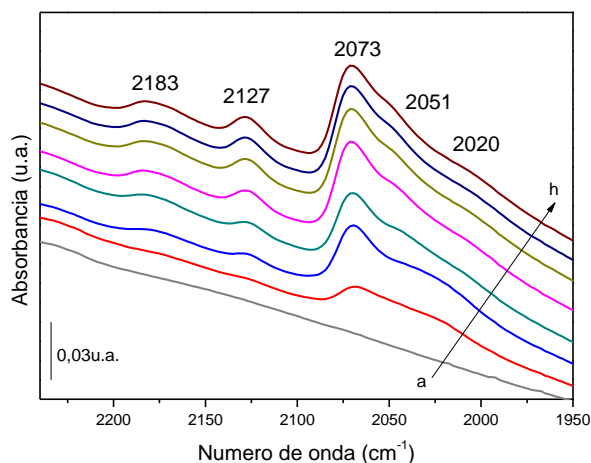
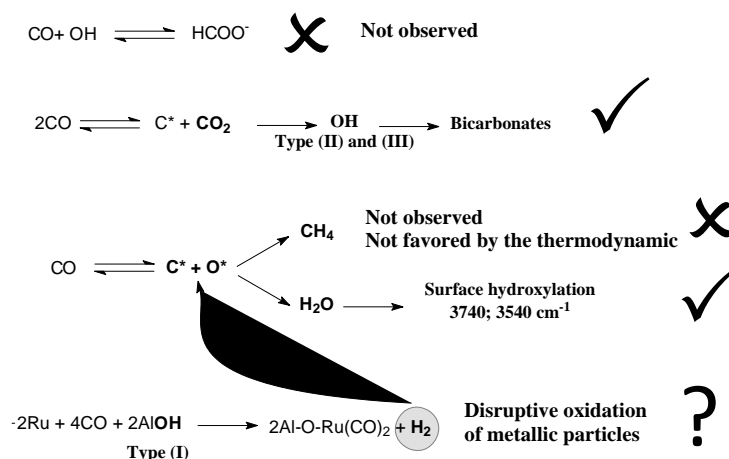


Figura 3.4. Espectros de adsorción de CO a temperatura ambiente sobre una superficie húmeda de 5%Ru/Al₂O₃. Los espectros se corresponden con espectro tras la adsorción de CO de 0 (a), 0´15 (b), 0´44 (c), 1´23 (d), 2´39 (e), 3´91 (f), 5´53 (g) y 7´14 (h) micromoles de CO respectivamente.

Concluimos, por tanto que, tras la adsorción de CO sobre el catalizador húmedo se dan varios procesos que se muestran en el esquema 3.3. En dicho esquema se presentan las posibles reacciones que hemos propuesto y se marcan las que se han descartado, así como las que parecen poco probables en nuestras condiciones de trabajo. Según este esquema, la vía de formación de bicarbonatos y agua parece estar clara. Sin embargo, la presencia de C* y la disrupción de las partículas metálicas asociadas a la formación de los gem-dicarbonilos son aspectos que no ha quedado comprobados con los resultados analizados hasta el momento. Una vez estudiados los datos obtenidos para la superficie seca, volveremos sobre este punto.



Esquema 3.3. Reacciones superficiales que pueden darse tras la adsorción de CO sobre el catalizador Ru/Al₂O₃ a temperatura ambiente.

B) Caracterización de la “superficie seca”

También en el caso de la superficie seca se inició el estudio adsorbiendo CO sobre el soporte activado y enfriado lentamente (seco). Se comprobó que tampoco en este caso, la interacción del CO con el soporte da lugar a la formación de especies superficiales, indicando nuevamente que la interacción HO-CO no está favorecida a temperatura ambiente, aunque el grado de deshidroxilación de la alúmina sea mayor que en el caso anterior. Sin embargo, cuando se adsorbe CO sobre el catalizador volvemos a observar bicarbonatos tipo B1 (1650, 1435, 1230 cm⁻¹), formación de agua (1650 cm⁻¹) y modificación de los grupos hidroxilo (figura 3.5).

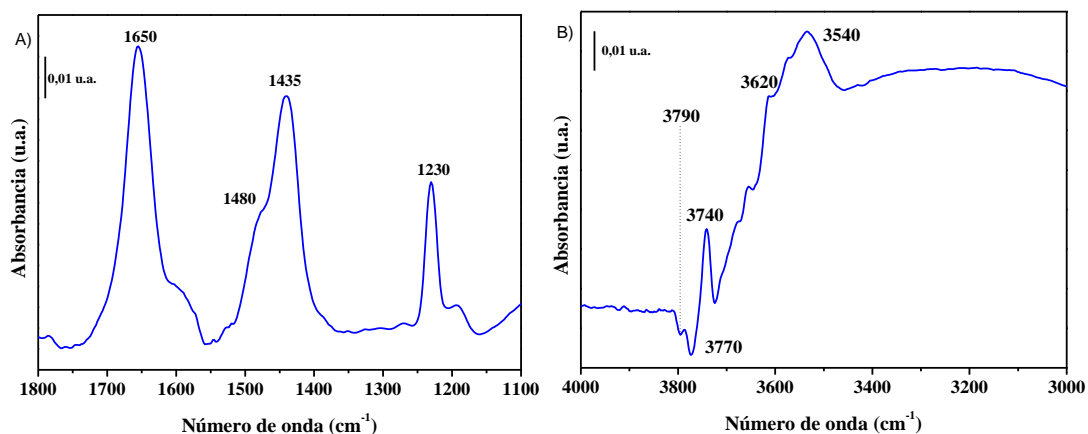


Figura 3.5. Espectros correspondientes a la saturación con CO sobre el catalizador con superficie seca A) región 1800-1100 cm^{-1} y B) 4000-300 cm^{-1} .

Con el objetivo de determinar el tipo de hidroxilos implicados en este proceso, también se estudió la adsorción de CO_2 sobre la alúmina seca (figura 3.6). En la región de 1800-1200 cm^{-1} se observan bandas 1650, 1435 y 1230 cm^{-1} atribuidas previamente a bicarbonatos B1. Además, en este caso aparece un hombro a 1480 cm^{-1} que indica la formación de los llamados bicarbonatos B2 (además de los B1) [19]. En la región de hidroxilos (figura 3.6B) las modificaciones más importantes afectan a las bandas a 3770 y 3690 cm^{-1} , mientras que las bandas a 3790 y 3730 cm^{-1} sufren solamente ligeras disminuciones. Comparando con el caso de la adsorción de CO sobre el catalizador seco (figura 3.5), podemos deducir que los OH asociados a defectos (3770 cm^{-1}) son los que están implicados en la formación de los bicarbonatos tipo B2, dado que no se observaron en el caso de la superficie húmeda (figuras 3.2 y 3.3). Este hecho concuerda con los datos publicados, según los cuales este tipo de bicarbonatos solo se forma tras adsorción de CO_2 en alúminas en estado medio de deshidratación [18,31]. Además, Morterra y col. [19] asocian la formación de estos bicarbonatos B2 al consumo de hidroxilos a 3770 y 3690 cm^{-1} , de acuerdo con lo observado en este trabajo.

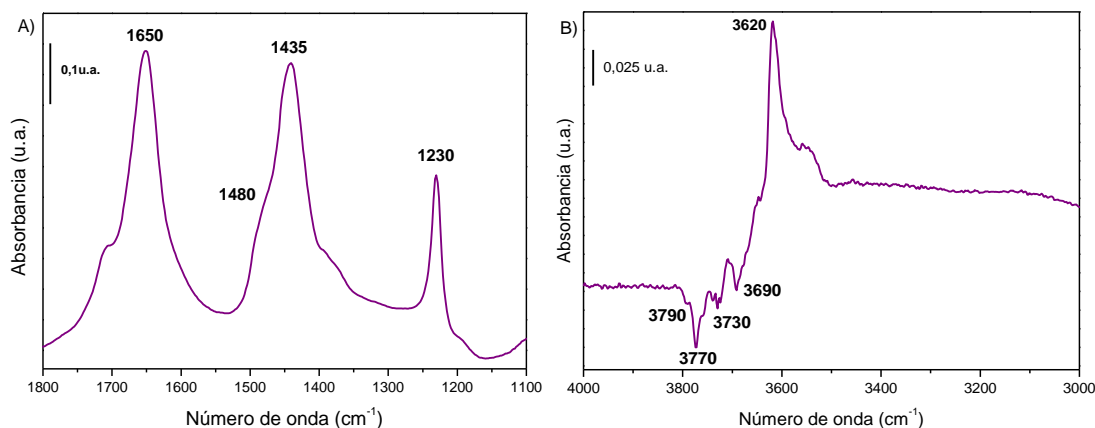


Figura 3.6. Espectro correspondiente a la saturación con CO₂ del soporte con superficie seca A) región 1800-1100 cm⁻¹ y B) 4000-300 cm⁻¹.

Es además evidente el crecimiento de bandas a 3540 y 3740 cm⁻¹ (figura 3.5). Como ya se ha comentado, la banda a 3540 cm⁻¹ indica la presencia de agua en interacción con la superficie, mientras que la banda de 3740 cm⁻¹ corresponde a especies (Al^{VI}Al^{VI})OH detectadas solamente en una superficie rehidratada (cambio en la coordinación de los Al³⁺). El crecimiento de ambas bandas, vuelve a sugerir que tras la adsorción de CO en catalizadores de Ru se forma agua, lo que de acuerdo a las reacciones propuestas en el esquema 3.3, se inicia con la disociación del CO sobre el metal.

Cuando se adsorbe CO sobre el Ru/Al₂O₃ seco, se forman estas mismas especies bicarbonato, lo que corrobora el hecho de que el CO se oxida a CO₂ en los sitios metálicos, al igual que en el caso anterior de la superficie húmeda. Sin embargo, en la región de carbonilos encontramos marcadas diferencias respecto al catalizador húmedo (figura 3.4). Ahora se observan mayoritariamente dos bandas a 2130 y 2082 cm⁻¹, debidas a las especies gem-dicarbonilos [7,21]. Anteriormente se ha asociado la formación de dicarbonilos a la presencia de hidroxilos tipo (I), por lo que la formación casi exclusiva de las mismas en el caso de la superficie seca debe estar relacionado con una mayor disponibilidad y consumo de este tipo de hidroxilos en la superficie seca. Efectivamente, la disminución de la intensidad de la banda

a 3790 cm^{-1} tras saturar en CO la superficie seca es el doble que en la superficie húmeda. Un estudio por derivadas segundas demuestra la presencia de otras bandas a 2075, 2067, 2061 y 2055 cm^{-1} debidas a carbonilos lineales sobre Ru^0 [26–28]. Al aumentar la presión de CO en la celda se detecta una nueva banda ancha a 2013 cm^{-1} , cuya atribución no resulta tan evidente. Algunos autores la atribuyen a la adsorción de CO sobre partículas metálicas muy pequeñas [5], mientras que en otros casos se asocia a la adsorción del monóxido de carbono en sitios metálicos afectados por la presencia de carbón [32]. La presencia de partículas pequeñas podría ser posible si la disrupción de las partículas de rutenio se ha dado en gran medida, mientras que la presencia de carbono adsorbido también resulta probable teniendo en cuenta los resultados discutidos hasta el momento.

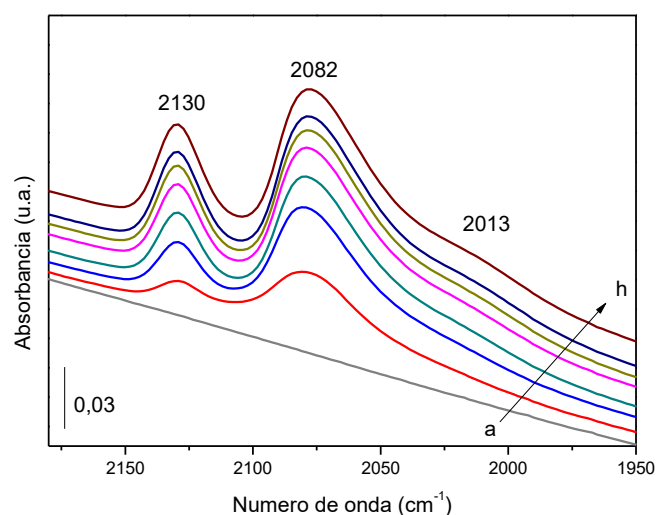


Figura 3.7. Espectros de adsorción de CO a temperatura ambiente sobre una superficie seca de 5%Ru/Al₂O₃. Los espectros se corresponden tras la adsorción de 0 (a), 0´15 (b), 0´44 (c), 1´23 (d), 2´39 (e), 3´91 (f) 5´53 (g) y 7´14 (h) micromoles de CO respectivamente.

Hay que destacar además que en este caso no se observa la banda a 2183 cm^{-1} atribuida a especies (O)Ru-CO [5,30,33], lo que evidencia que en este caso, los fragmentos O* se hidrogenan completamente, posiblemente debido a que la cantidad de H₂ producida de

forma paralela a los dicarbonilos es mayor, como sugiere la mayor intensidad de las bandas a 2130 y 2082 cm^{-1} y la disminución de la banda a 3790 cm^{-1} en el caso de la superficie seca.

3.1.2. Evidencia de la disociación del CO. Mecanismo del carburo.

Los resultados analizados hasta el momento indican que, al menos en parte, el CO parece disociarse en los sitios metálicos, lo cual está de acuerdo con el denominado “mecanismo del carburo” como etapa inicial de la reacción de Fischer-Tropsch, propuesto por los mismos descubridores Franz Fischer y Hans Tropsch [34]. Dicho mecanismo establece que la primera etapa de la reacción es la disociación directa de la molécula de monóxido de carbono adsorbida sobre el metal, obteniéndose como resultado carbono adsorbido (C^*) y oxígeno adsorbido (O^*) sobre la superficie. Posteriormente estas especies se hidrogenarán dando lugar a monómeros CH_x , con los que se inicia la etapa de crecimiento de la cadena carbonada, y agua, productos de FT.

Los resultados del apartado anterior sugieren que la disociación del CO se produce incluso a temperatura ambiente y que mientras que los fragmentos O^* se hidrogenan fácilmente para producir agua, las especies C^* no se ven afectadas en estas condiciones. Sin embargo, como la observación directa de especies C^* y O^* y su cuantificación resulta imposible mediante espectroscopía infrarroja, se ha ideado un método indirecto para corroborar la viabilidad de este mecanismo. Si efectivamente el monóxido de carbono se disocia al adsorberse sobre el metal, los restos de carbono producidos deberán permanecer en la superficie y (tras la evacuación de la muestra) podremos hidrogenarlos a continuación. Por ello, tras la adsorción de CO (apartados A y B anteriores), la muestra se trató en vacío, aumentando la temperatura progresivamente, hasta completa desorción de todas las especies superficiales (la desaparición de todas las bandas se consigue a 130°C), y se dejó enfriar a temperatura ambiente. A continuación, se introdujo una determinada presión de H_2 en la celda a temperatura ambiente, y se aumentó la temperatura de forma escalonada, manteniéndose 30 min a cada temperatura.

Este proceso de hidrogenación se ha realizado tanto sobre lo que hemos denominado superficie húmeda como sobre la superficie seca del catalizador. En ambos casos, se detecta la formación de metano gaseoso (figura 3.8.B) a partir de los 100°C, caracterizado por una banda a 3016 cm^{-1} atribuida a la vibración de tensión $\text{U}_{\text{C-H}}$ [35], cuya intensidad aumenta con el aumento de la temperatura (figura 3.8.A).

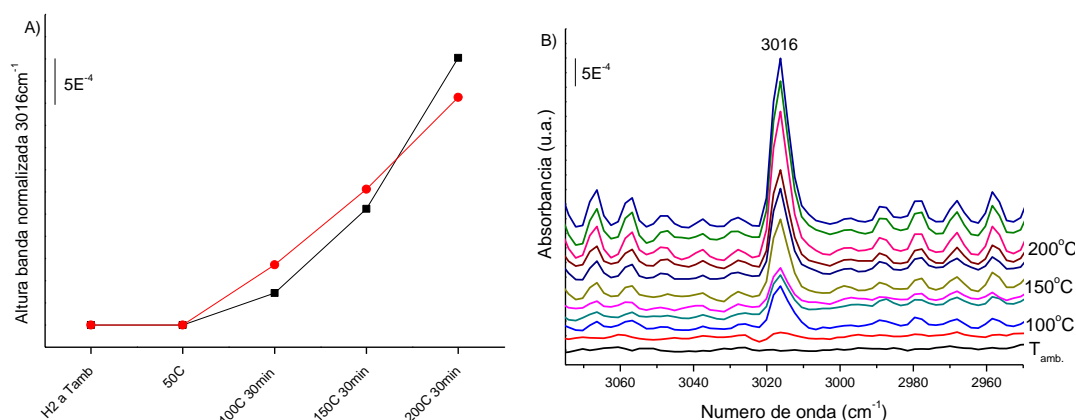


Figura 3.8. A) Representación de la evolución de la altura de la banda a 3016 cm^{-1} durante el proceso de hidrogenación para una superficie húmeda (negro) y seca (rojo). B) Evolución de los espectros de la fase gas durante el proceso de hidrogenación en la superficie seca para mostrar la formación de metano.

La formación de metano evidencia la disociación del CO sobre el metal. En la figura 3.8.A se puede observar que a temperaturas más bajas se produce mayor cantidad de metano en la hidrogenación de la superficie húmeda. Pero cuando la temperatura alcanza los 200°C, el metano producido a partir de la superficie seca aumenta, sobrepasando la cantidad de metano producida en la superficie húmeda. Este hecho, que sugiere una velocidad de hidrogenación distinta de los restos carbonáceos, debe tener su origen en la diferencia entre las especies adsorbidas en cada uno de los casos. E incluso debemos considerar que ha tenido lugar una modificación del tamaño de las partículas de rutenio como consecuencia de la formación de las especies dicarbonílicas.

Según proponen S.Shetty y R.A. Van Santen [36], la disociación directa de CO se da fundamentalmente en los defectos (esquinas y bordes) de las partículas metálicas, mientras que en las terrazas está más favorecida la disociación de CO asistida por hidrógeno. Recordemos que la adsorción de CO sobre rutenio en una superficie seca producía casi exclusivamente especies gem-dicarbonílicas (figura 3.7), lo que conlleva la rotura oxidativa de las partículas de Ru, es decir, que pequeñas fracciones de rutenio se oxidan y se separan de la partícula metálica. Si este proceso se da en gran medida podría hacer que el tamaño de las mismas sea ligeramente menor que antes de adsorber el CO. Una disminución del tamaño de partícula implica un aumento de la fracción de sitios en esquinas y bordes, que favorecería la disociación directa del CO. Esto estaría de acuerdo con una mayor cantidad global de metano formada a partir de la denominada superficie seca.

El hecho de que se observe menos metano en el experimento sobre la superficie seca, donde la proporción de *steps* debe ser mayor y por tanto la disociación estará más favorecida, nos sugiere que la hidrogenación de los restos carbonáceos está de alguna forma inhibida. Según la bibliografía [37], la disociación de CO es irreversible en las esquinas y bordes, lo cual puede estar relacionado con una interacción más fuerte de los átomos de carbono con estos sitios metálicos, que poseerán un bajo número de coordinación, y podría explicar la necesidad de aumentar la temperatura hasta los 200°C para que se hidrogenen de manera más significativa los restos de C*.

Otros autores han propuesto la denominada “aglomeración reductiva” [7], favorecida en presencia de hidrogeno, y que llevaría a partículas de mayor tamaño, con el consiguiente debilitamiento del enlace metal-carbono.

Parece evidente, según estas observaciones, que el CO se disocia sobre el rutenio, generando fragmentos C* y O*, lo que permite admitir la presencia de sitios afectados por los mismos. Podemos por tanto, atribuir la banda observada a 2182 cm⁻¹ a la adsorción de CO sobre partículas de rutenio afectadas por especies O*, de acuerdo a otros trabajos [29,30,38].

3.1.3. Efecto de la disociación del CO sobre el estado de la superficie

Una vez que se ha puesto de manifiesto que efectivamente el CO se disocia sobre el rutenio incluso a temperatura ambiente, se plantea la cuestión de cómo influye el carbono adsorbido en el estado de la superficie y sobre la propia capacidad de adsorción de CO. Esos restos de carbono adsorbidos en la superficie pueden llegar a cubrir los sitios metálicos e impedir la adsorción de otras moléculas de CO, llegando incluso a ser considerado un veneno en el proceso de síntesis de FT si la acumulación es demasiado alta. Para comprobarlo, se sometió al catalizador de rutenio a una segunda adsorción de CO a temperatura ambiente. Es decir, se llevó a cabo un primer proceso de adsorción de CO en dosis crecientes a temperatura ambiente hasta saturación, a continuación se evacuó calentando hasta 130°C (temperatura a la que se produce la completa desorción de todas las especies superficiales visibles al IR), se enfrió a temperatura ambiente y se llevó a cabo un segundo proceso de adsorción igual al primero. Este segundo ciclo se ha llevado a cabo tanto sobre un catalizador con superficie húmeda como seca, para comprobar cómo afecta el grado inicial de hidroxilación del soporte sobre la formación de estos restos que podrían relacionarse con el envenenamiento de los catalizadores.

A) Ciclos de adsorción de CO sobre una “superficie húmeda”

Cuando llevamos a cabo un segundo ciclo de adsorción sobre lo que previamente denominamos superficie húmeda (figura 3.9.A) observamos que aparecen las mismas bandas (misma posición) que obtuvimos en el primer proceso de adsorción (figura 3.4), es decir, que las especies que se originan son las mismas: gem-dicarbonilos (2128 y 2072 cm^{-1}), carbonilo lineal sobre Ru^0 (2050 cm^{-1}), carbonilo sobre rutenio oxidado (2232 y 2180 cm^{-1}) y bicarbonatos B1 (1650, 1435 y 1230 cm^{-1}). Sin embargo, pueden encontrarse algunas diferencias. Por un lado, las bandas en la región por debajo de 1700 cm^{-1} son menos intensas en esta segunda adsorción, lo que podría ser debido a una menor producción de CO_2 mediante la reacción de Boudouard. Si la cantidad de CO disociado durante la primera adsorción es tan alta que una

fracción importante del metal queda cubierto por fragmentos C*, la reacción de Boudouard estará limitada, y en consecuencia, la producción de bicarbonatos. Este hecho podría además, afectar a los sitios de rutenio. Analizamos la región de carbonilos para detectar las posibles modificaciones.

En la figura 3.9.B se recogen los espectros correspondientes a la misma presión de CO en celda (equivalente a unos 7 μ moles) en el primer proceso de adsorción de CO (azul) y en el segundo (rosa). Tras la segunda adsorción, la banda a 2184 cm^{-1} ((O)-Ru^{+δ}-CO) disminuye en intensidad, mientras que la banda a 2050 cm^{-1} (Ru⁰-CO) aumenta. Teniendo en cuenta una posible fragmentación del CO durante la primera adsorción, podemos pensar que en esta segunda adsorción el CO actúa como reductor, teniendo lugar la siguiente reacción:



Se observa además, una modificación de las componentes asimétricas (2079 cm^{-1}) y simétricas (2130 cm^{-1}) de los gem-dicarbonilos que sugiere un cambio en la geometría de dichas especies [39].

Con objeto de evaluar al menos de manera semicuantitativa la cantidad de sitios disponibles para la adsorción de CO, se ha medido la variación del área de la región entre 2250-1900 cm^{-1} en función de los moles de CO introducidos en la celda para la primera y segunda adsorción, representada en el recuadro interior de la figura 3.9.B. El tramo recto al final de la curva nos indica que la superficie está saturada. La comparación de ambos valores indica una reducción de un 8% en la capacidad de adsorción total de CO sobre una superficie húmeda, lo que sugiere que la cantidad de sitios bloqueados por C* no es demasiado importante.

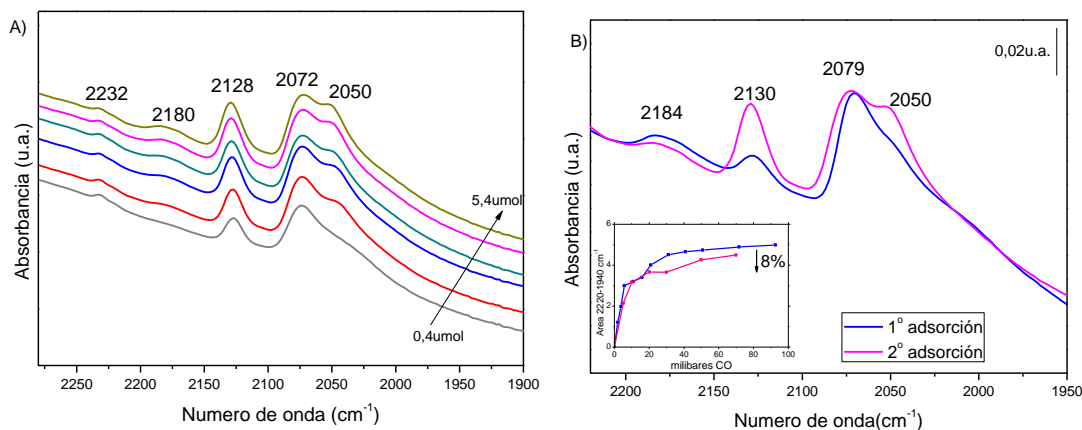


Figura 3.9. A) Evolución de la región de carbonilos ($2300\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$) tras un segundo ciclo de adsorciones sucesivas de CO sobre una superficie húmeda. B) Espectros tras una primera adsorción de $7\text{ }\mu\text{moles}$ de CO a RT (azul) y tras una segunda adsorción (rosa).

B) Ciclos de adsorción de CO sobre una “superficie seca”

Igualmente, se llevó a cabo un segundo ciclo de adsorción de CO similar al anterior, sobre la llamada superficie seca del catalizador. Se obtuvieron dos bandas principales a 2130 y 2080 cm^{-1} (figura 3.10A), correspondientes a la formación de gem-dicarbonilos, equivalentes a las obtenidas en el primer proceso de adsorción (figura 3.7). También en este caso se observa que las intensidades han disminuido considerablemente, como puede verse en la figura 3.10B donde se ha representado el espectro obtenido para una presión de unos $7\text{ }\mu\text{moles}$ de CO en el primer ciclo (espectro verde) y en el segundo ciclo de adsorción (espectro morado). La medida de la variación de área en la región comprendida entre $2220\text{--}1940\text{ cm}^{-1}$ en la primera y segunda adsorción indica una disminución de un 33% en la capacidad de adsorción total de CO, recuadro interior de la figura 3.10B. Esto indica que en estas condiciones (secas) la cantidad de sitios bloqueados por la deposición de carbono es mucho más importante que en las condiciones húmedas.

Un estudio por derivada segunda nos muestra que, al igual que en la primera adsorción, la banda a menor frecuencia del dicarbonilo tiene otras componentes a 2078 , 2073 , 2061 ,

2054 y 2015 cm^{-1} correspondientes todas ellas a carbonilos lineales sobre rutenio metálico, con distintos entornos químicos que provocan ligeras diferencias en las frecuencias del enlace carbono-oxígeno, a excepción de la banda a 2015 cm^{-1} que es atribuida a CO adsorbido sobre carbono [32].

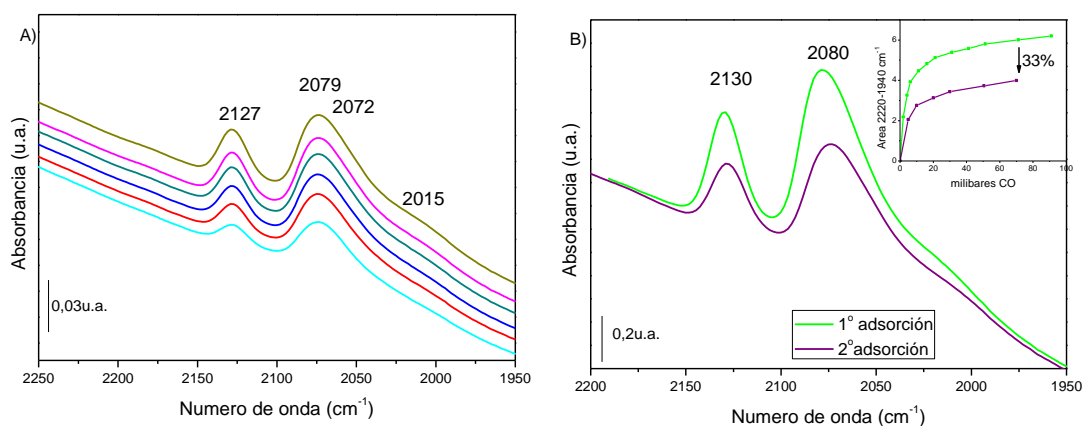
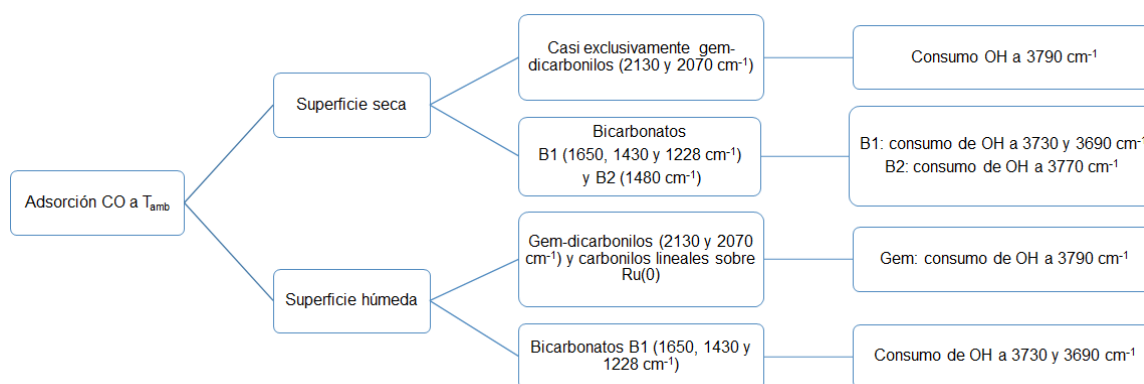


Figura 3.10. A) Evolución de la región de carbonilos (2300-1900 cm^{-1}) tras un segundo ciclo de adsorciones sucesivas de CO sobre una superficie seca. B) Espectros tras una primera adsorción de 7 μmoles de CO (verde) y tras una segunda adsorción (morado) sobre un catalizador Ru/ Al_2O_3 con superficie seca.

A la vista de estos resultados, podemos confirmar que el grado de hidratación de la superficie catalítica tiene una fuerte influencia en la capacidad de adsorción del catalizador. Vemos como una segunda adsorción de CO sobre una superficie inicialmente seca reduce hasta 4 veces la capacidad de adsorción respecto a una superficie húmeda. Como ya se ha referenciado anteriormente, Solymosi y Raskó [7] proponen que la formación de especies gem-dicarbonílicas va acompañada de una fragmentación oxidativa de parte del rutenio, de manera que la separación de estas especies provocará una ligera disminución del tamaño de las partículas de Ru^0 . Esto implica que la proporción de “steps” aumenta (al romperse las partículas de rutenio es mayor la concentración de esquinas y bordes), y es en estos defectos donde tiene lugar la adsorción disociativa de las moléculas de CO según establecen S.Shetty y R.A. Van Santen [36], y dicho proceso es irreversible [37], por ello parece lógico que sobre

la superficie seca se produzca una mayor concentración de C^* que bloquee los sitios de adsorción para una segunda adsorción de CO.

En el esquema 3.4. se resumen las principales conclusiones a las que hemos llegado sobre el papel de los OH en las especies superficiales formadas.



Esquema 3.4. Resumen general de la influencia de los OH del soporte sobre las especies observadas en superficie tras la adsorción de CO a temperatura ambiente.

3.1.4. Estudio del tamaño de partícula por TEM

En los dos apartados anteriores se ha puesto de manifiesto que la concentración de grupos hidroxilos sobre la superficie de la alúmina tiene una influencia importante en la naturaleza de las especies originadas, que parece manifestarse en una variación del tamaño de partícula, que a su vez está íntimamente relacionado con la concentración de carbono superficial que se produce, y por tanto se manifiesta en la capacidad de adsorción del catalizador y en la capacidad de producción de metano al ser hidrogenado.

A través de un estudio por microscopía electrónica de transmisión se ha querido corroborar que nuestras hipótesis sobre un cambio en el tamaño de partícula influenciado por el grado de hidratación de la alúmina son ciertas. Para ello se ha analizado el tamaño de partícula en una muestra activada, otra tras la adsorción de CO en una superficie húmeda y tras la adsorción de CO en una superficie seca. En el caso de la pastilla activada se realizó un

conteo sobre 124 partículas, obteniéndose un diámetro medio de 10,6 nm y una dispersión del 12% (figura 3.11A). Tras la adsorción del CO sobre la superficie húmeda se obtiene un tamaño medio de diámetro de partículas de 11,4 nm y una dispersión de 11,6% (figura 3.11B); mientras que al adsorber el CO sobre la superficie seca se observa que el tamaño medio de diámetro se reduce hasta los 8,6 nm y la dispersión determinada es de 13,2% (figura 3.11C). En la figura 3.11 se muestran los histogramas obtenidos en cada uno de los casos.

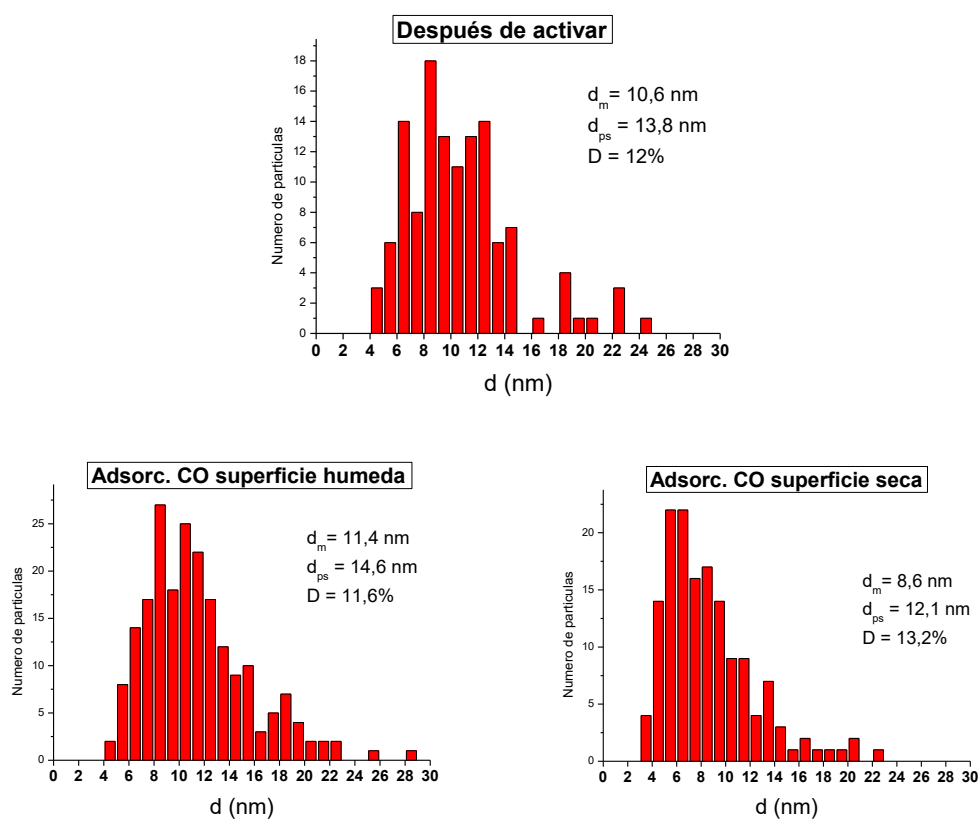


Figura 3.11. Histogramas obtenidos por microscopía electrónica de transmisión para una pastilla activada (A); una pastilla activada, enfriada rápidamente (superficie húmeda) y posteriormente saturada con CO (B); y una tercera pastilla activada, enfriada lentamente (superficie seca) y saturada con CO (C).

Aunque las tendencias obtenidas a través de estos estudios es la disminución del tamaño de partículas, siendo más pronunciado tras adsorber CO en la superficie seca, los valores son tan próximos que no permiten llegar a una conclusión clara.

3.2. EFECTO DEL HIDRÓGENO

Tras el estudio realizado sobre la adsorción de CO a temperatura ambiente y las especies originadas como consecuencia de su interacción con la superficie del catalizador rutenio/ alúmina, en este segundo apartado se pretende evaluar cómo repercute la presencia de hidrógeno en la propia adsorción del CO.

Para ello hemos analizado la adsorción de CO sobre una superficie precubierta con hidrógeno, y qué ocurre cuando se introduce hidrógeno en una superficie saturada con CO. Esto proporcionará información sobre si hay competencia por los sitios de adsorción entre ambos reactivos, así como sobre la modificación de las especies superficiales. Los estudios se han realizado a temperatura ambiente.

Finalmente se ha estudiado la influencia de la relación H_2/CO , que es uno de los parámetro que más afecta a la distribución de productos en el proceso de FT, por lo que es un parámetro importante que ha de ser evaluado.

Todos estos estudios se han realizado sobre lo que hemos denominado anteriormente “superficie húmeda”, ya que es una situación más próxima al estado real de la superficie del catalizador en condiciones de reacción. Hemos de considerar que la producción de agua es intrínseca al proceso, y por tanto no se espera un grado de deshidroxilación tan importante como el observado en la superficie seca.

El procedimiento usado es similar al descrito en apartados anteriores. En primer lugar se procedió a activar el catalizador en atmósfera de H_2 a $450^\circ C$ durante 2h. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente, y posteriormente se introdujeron ambos reactivos (H_2 y CO) de forma secuencial. Una vez que ambos gases se han introducido, se sube la temperatura a $150^\circ C$ y se estudia su comportamiento durante 2h 30min. Se tomaron espectros

tanto de la superficie como de la fase gas tras la activación, después de introducir cada uno de los gases a temperatura ambiente, cuando alcanza los 150°C y posteriormente cada 30min.

3.2.1. Adsorción de H₂ en una superficie precubierta en CO

En primer lugar se mostrará cómo afecta la adición de hidrógeno a temperatura ambiente a las especies originadas en una superficie saturada con CO. Para ello se han introducido en la celda 60 milibares de CO. Inmediatamente aparecen bandas a 2180, 2132, 2078 y 2056 cm⁻¹ (espectro marrón figura 3.12A), asignadas a carbonilos sobre rutenio parcialmente oxidado [5,29,30], gem-dicarbonilos [8,21,39] y carbonilos lineales sobre rutenio (0) [5,9,26], respectivamente. Cuando, a continuación, se introduce el hidrógeno (espectro rosa) se produce un desplazamiento de las bandas anteriores hacia mayores frecuencias, indicativo de una reorganización electrónica en el entorno de las partículas metálicas. La banda correspondiente a la vibración de tensión simétrica del gem (2132 cm⁻¹) aumenta su frecuencia hasta 2140 cm⁻¹, a la vez que la contribución asimétrica (2078 cm⁻¹) disminuye en intensidad, indicativo de un cambio de geometría de dichas especies [39]. Por otro lado, la banda a 2056 cm⁻¹ crece en intensidad, lo que muestra que en un ambiente reductor como el hidrógeno se propicia el crecimiento de la concentración de los carbonilos lineales.

Solymosi y Raskó [7] establecen que, en presencia de hidrógeno, puede darse el proceso inverso a la rotura oxidativa que implica la formación de gem-dicarbonilos, lo que ellos denominan “aglomeración reductiva”, caracterizada por un aumento de intensidad de carbonilos lineales y una disminución de las bandas asociadas a los gem-dicarbonilos. Estos hechos son concordantes con nuestras observaciones.

Por otro lado, Chin y col. [5] observan un cambio en la frecuencia de vibración de la componentes simétrica y asimétrica del gem-dicarbonilo, de manera que en una superficie “oxidada” dichas bandas aparecen a 2130 y 2070 cm⁻¹ respectivamente, mientras que en una superficie reducida las bandas se desplazan hasta 2140 y 2080 cm⁻¹. El desplazamiento de la componente simétrica coincide con lo que observamos al introducir el hidrógeno en una superficie saturada con CO, aunque nosotros no vemos desplazarse la componente

asimétrica. En nuestro caso no tenemos una superficie “oxidada” previamente, pero hemos demostrado que debido a la disociación del CO existen especies O^* en la superficie que aumentan su carácter oxidante. Estos autores atribuyen este cambio en la frecuencia de vibración a una posible modificación de los sitios metálicos.

A continuación se sube la temperatura hasta 150°C , y se mantiene durante 2 horas y media para observar la evolución de las superficies originadas, tanto en la superficie como en la fase gas. Al alcanzar los 150°C (espectro rojo figura 3.12B) observamos una modificación importante de las bandas observadas, lo que nos indica que el cambio de temperatura conlleva una nueva modificación de las especies en superficie. La desaparición de las bandas atribuidas a los gem-dicarbonilos, como en los casos anteriores, nos vuelve a mostrar su inestabilidad a temperaturas por encima de la temperatura ambiente. La banda predominante se centra en torno a 2020 cm^{-1} , característica de carbonilos lineales [21,40], con una banda en la cola a baja frecuencias sobre 1969 cm^{-1} que es característica de la adsorción en la interface rutenio-alúmina [41]. Además, la aparición de unas bandas débiles a altas frecuencias: 2156 , 2140 y 2098 cm^{-1} [26,30] indicativas de la presencia de rutenio con cierta densidad electrónica positiva. En los estudios precedente, se ha demostrado la disociación de las moléculas de CO, incluso a temperatura ambiente, proporcionando especies O^* en superficie que parecen ser las responsable de la presencia de rutenio con una cierta densidad de carga positiva.

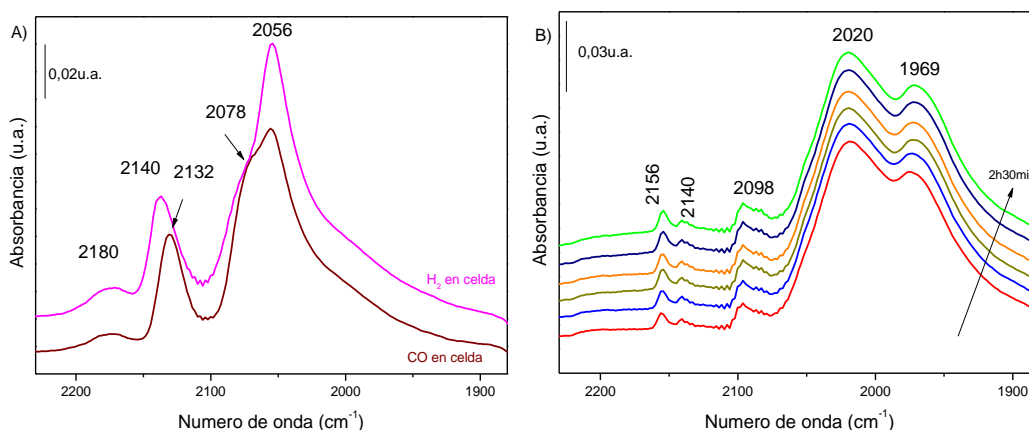


Figura 3.12. Adsorción H_2/CO en relación 3:1. A) Espectros de la región de carbonilos a temperatura ambiente tras introducir primero el CO (marrón) y después el H_2 (rosa) y B) evolución de los espectros a $150^\circ C$, manteniendo la temperatura durante 2h 30min.

Al introducir el CO, ya a temperatura ambiente, se detecta la formación de bicarbonatos (bandas 1653 , 1430 y 1226 cm^{-1}) [6,20–22]; mientras que al aumentar la temperatura aparecen bandas correspondientes a formiatos (1595 , 1395 y 1375 cm^{-1} junto con la banda a 2906 cm^{-1} , no mostrada) [13,20,25], a la vez que disminuye las bandas de bicarbonatos. Además se observa la aparición de una nueva banda sobre 1474 cm^{-1} , característica junto con las bandas a 1656 y 1226 cm^{-1} de los bicarbonatos tipo B2 [19].

Los formiatos son especies carbonáceas que pueden formarse a partir de la reducción de los bicarbonatos: $HCO_3^- + H_2 \rightarrow HCOO^- + H_2O$ [25]; o pueden producirse directamente por la interacción del CO con los grupos hidroxilos de la alúmina: $CO + HO^- \rightarrow HCOO^-$. Hay que señalar que estas especies secundarias no fueron observadas en los experimentos anteriores de adsorción de CO a temperatura ambiente, denotando su inestabilidad a bajas temperaturas. Además, en dichos experimentos explicamos su ausencia en base a que la interacción CO-OH no estuviese favorecida a temperatura ambiente, por lo que su presencia en esta experiencia significaría que para que se produzcan dichas interacciones es necesario un aumento de la temperatura.

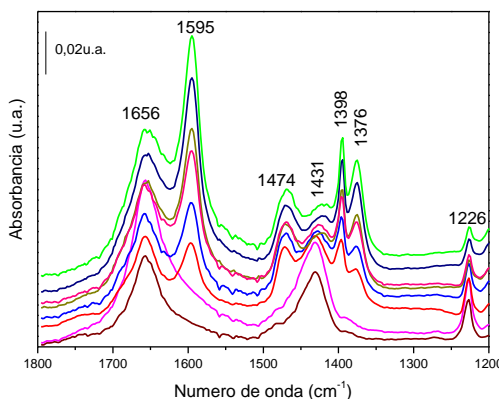


Figura 3.13. Adsorción H_2/CO en relación 3:1. Región entre $1800-1200\text{ cm}^{-1}$. Espectro a temperatura ambiente tras introducir primero el CO (marrón) y después el H_2 (rosa) y evolución de los espectros a 150°C , manteniendo la temperatura durante 2h 30min.

3.2.2. Adsorción de CO en una superficie precubierta con hidrógeno

Un experimento similar al anteriormente descrito, pero invirtiendo el orden en que se introducen los gases en la celda, se ha realizado con el fin de observar posibles diferencias en cuanto a las especies originadas y su concentración. Al igual que anteriormente, se utiliza una relación $H_2/CO = 3$ (180 milibares de H_2 y 60 milibares de CO).

En la figura 3.14.A se ha representado el espectro de la superficie cuando se introduce el hidrógeno en la celda (espectro morado). Podemos observar que su presencia a temperatura ambiente no conlleva ningún cambio en la superficie apreciable por el haz infrarrojo, respecto de la superficie inicial. Se ha añadido el espectro de la superficie antes de introducir el H_2 para poder comparar (espectro en negro). Al introducir posteriormente el CO (espectro marrón) podemos ver que aparecen débiles bandas en la región de carbonilos (2182 , 2126 y 2061 cm^{-1}), que se corresponden con carbonilos sobre rutenio parcialmente oxidado [5,29,30] y gem-dicarbonilos [8,21,39], respectivamente. Cuando subimos la temperatura estas bandas desaparecen, a la vez que se originan otras nuevas a 2038 y 1970 cm^{-1} . La banda a 1970 cm^{-1} ha sido anteriormente atribuida a la adsorción del monóxido de carbono en la interfase metal-soporte [41]. Si comparamos el estado de la superficie a 150°C con el observado anteriormente cuando se introdujo el CO en primer lugar (figura 3.12.B) vemos que la frecuencia de las banda de carbonilos sobre $Ru(0)$ es ligeramente superior, lo cual es consecuencia de una disminución en la densidad electrónica de la superficie, respecto al caso anterior. En cambio, la banda a 1970 cm^{-1} no se ve afectada. Pero la diferencia más importante la encontramos en la ausencia de bandas a más alta frecuencia, asociadas a la presencia de rutenio afectado por especies O^* vecinas. La ausencia de estas bandas no es indicativo de la ausencia de estas especies, ni por tanto, de que la disociación del CO no tenga lugar; probablemente, al introducir primero el hidrógeno se produzcan cambios en la superficie que impidan la oxidación parcial del rutenio, y dichas especies O^* se consuman en la formación

de agua, como indica la mayor intensidad de la banda a 1650 cm^{-1} que se observa en la figura 3.15 [22].

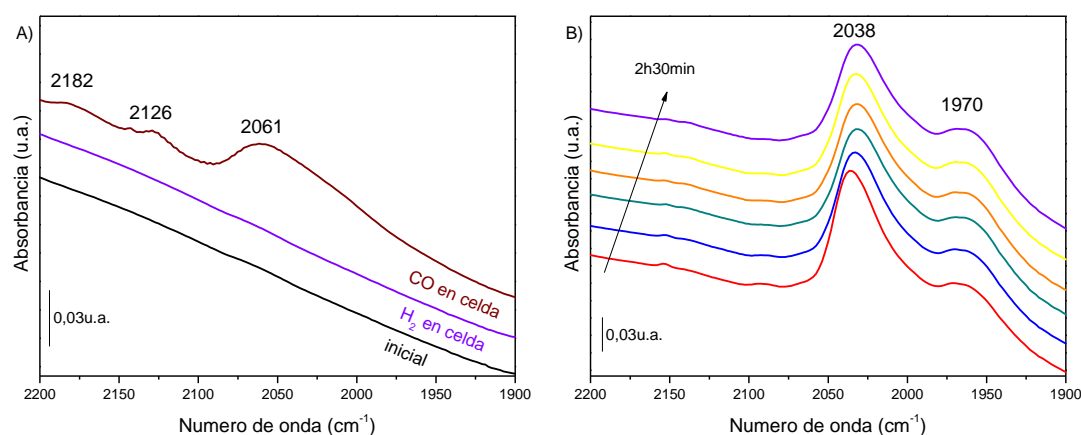


Figura 3.14. Adsorción H_2/CO en relación 3:1 A) Espectros de la región de carbonilos a temperatura ambiente tras introducir primero el hidrógeno (morado) y después el CO (marrón) y B) evolución de los espectros a 150°C , manteniendo la temperatura durante 2h 30min.

El orden en que se introducen los gases en la celda infrarroja también repercute en las especies secundarias que se originan. Así, podemos observar que cuando se introduce primero el H_2 (espectro marrón) y después el CO (espectro rosa) no se originan especies secundarias (ausencia de bandas en la región por debajo de 1800 cm^{-1}), ver figura 3.15. En cambio, al subir la temperatura aparecen bandas correspondientes a formiatos (1593 , 1394 y 1376 cm^{-1} , junto con una banda a 2907 cm^{-1} no mostrada) [20,25,27] y la banda sobre 1642 cm^{-1} correspondiente a vibración de flexión $\delta_{\text{O-H}}$ [22].

Según establecen Morterra y col. [19] para la formación de los bicarbonatos, el CO_2 debe adsorberse sobre determinado tipo de vacantes. Podemos pensar que al introducir el hidrógeno en primer lugar se adsorbe sobre dichas vacantes (ya incluso a temperatura ambiente) necesarias para para la producción de los bicarbonatos, y es por ello que su formación no está favorecida en este caso.

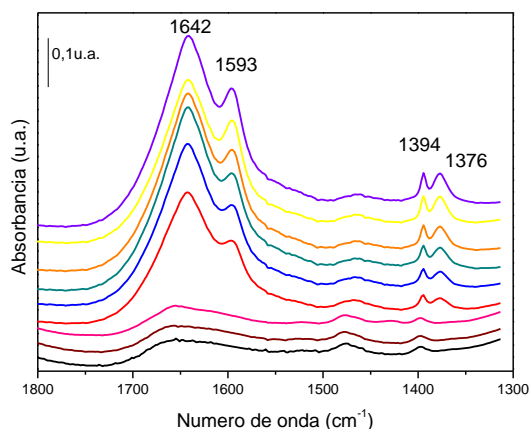


Figura 3.15. Adsorción H_2/CO en relación 3:1. Región entre $1800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$. Espectro a temperatura ambiente tras introducir primero el hidrógeno (marrón) y después el CO (rosa) y evolución de los espectros a 150°C , manteniendo la temperatura durante 2h 30min.

Con el objetivo de facilitar la comparación, en la figura 3.16 se ha representado los espectros normalizados que se obtienen tras 2h 30min a 150°C para cada uno de los casos anteriores. Como puede observarse, la presencia inicial de H_2 produce exclusivamente la formación de carbonilos lineales sobre rutenio (0) [5,9,26,27] y en la interfase metal/soporte [41], mientras que al introducir primero el CO se obtienen además carbonilos sobre rutenio parcialmente oxidado [5,29,30]. Además la presencia inicial de hidrógeno propicia las interacciones del CO con los grupos OH de la alúmina, favoreciendo la formación de formiatos a costa de impedir la de bicarbonatos. Y también la formación de agua se ve favorecida al introducir el hidrógeno primero, posiblemente porque las especies O^* están más disponibles al no participar en la oxidación parcial del rutenio.

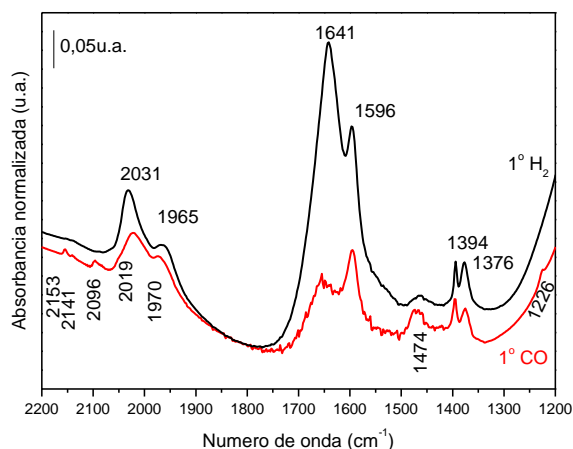


Figura 3.16. Espectros normalizados tras 2h30min de experimento a 150°C de coadsorción H₂/CO 3:1 metiendo primero el hidrógeno (espectro negro) o introduciendo primero el CO (espectro rojo).

Para poder comparar semicuantitativamente, se ha medido la variación del área que abarca toda la región de carbonilos (2200-1895 cm⁻¹) y se ha representado su evolución en el transcurso del experimento en la figura 3.17A. Se observa que cuando se introduce inicialmente el hidrógeno (negro) la concentración de carbonilos totales es mayor que al introducir primero el CO (rojo). Se puede pensar que la adsorción inicial del H₂ produce una modificación de la densidad electrónica de la superficie de manera que se potencia la posterior adsorción del monóxido de carbono. Esto además concordaría con una mayor producción de formiatos, favorables en un ambiente más reductor.

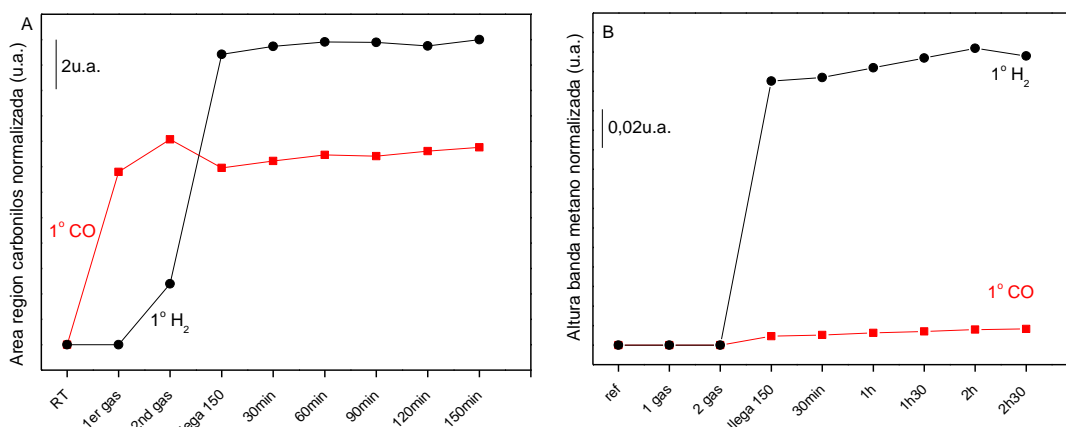


Figura 3.17. Evolución A) de la región de carbonilo ($2225\text{-}1900\text{cm}^{-1}$) y B) de la altura de la banda a 3016 cm^{-1} durante el experimento para ver la influencia de introducir el primer lugar el hidrógeno (negro) o el monóxido de carbono (rojo).

El análisis de la fase gas nos muestra cuando se alcanzan los 150°C en ambos casos la aparición de la banda a 3016 cm^{-1} atribuida a la vibración de tensión del metano [35]. En la figura 3.17.B se ha representado la evolución de la altura de dicha banda con el tiempo en ambos experiencias para poder cuantificar la formación del mismo. Al introducir primero el hidrógeno se promueve una mayor producción de metano, lo cual está relacionado con una mayor concentración de moléculas de CO en la superficie, que se disocian originando C^* , el cual es hidrogenado posteriormente.

En ambos casos se forma CO_2 durante el transcurso del experimento, aunque la cantidad producida es mayor en el caso en el que el hidrógeno se introdujo en primer lugar (hay que tener en cuenta que parte del dióxido de carbono producido cuando el CO se introduce en primer lugar se consume para formar los bicarbonatos). Por el contrario, la señal de CO en fase gas disminuye progresivamente, siendo esta disminución más acusada también cuando el hidrogeno se introduce primero. Esto, unido con el hecho de que es en este experimento donde la concentración de carbonilos en superficie es más importante, donde se

produce una mayor concentración de CH_4 y donde observamos una mayor cantidad de agua adsorbida en la superficie (ver banda 1641 cm^{-1} en figura 3.16), nos indica que la disociación de CO está más favorecida en este caso, ya que tanto para la formación del H_2O como del CH_4 están implicadas las especies O^* y C^* , respectivamente.

3.2.3. Efecto de la relación H_2/CO

Los reactivos necesarios para la síntesis de Fischer-Tropsch, H_2 y CO, se obtienen conjuntamente a través de una secuencia de reacciones de extracción y purificación del denominado gas de síntesis. Como ya se ha explicado anteriormente, la fuente a partir de la cual puede producirse dicha mezcla gaseosa es diversa: por gasificación del carbono, por metanación o a partir de biomasa. Obviamente, tanto la materia prima como la secuencia de reacciones necesarias para llegar a obtener un gas de síntesis limpio, condicionarán la proporción en la que hidrógeno y monóxido de carbono se encuentren en el mismo [42,43].

En líneas generales, una mayor relación hidrógeno/monóxido de carbono (mayor presión de hidrógeno) favorece la formación de hidrocarburos más ligeros (mayor producción de metano) y de olefinas de bajo peso molecular [44].

En este punto se recogen un conjunto de experimentos llevados a cabo con el fin de determinar la influencia que tiene la relación entre la presión de hidrógeno y de monóxido de carbono que se pone en contacto con el catalizador. Para ello se han estudiado relaciones H_2/CO igual a 1, 2 y 3, en las que en todos los casos se ha mantenido constante la presión parcial de CO (en torno a 60 milibares) y se ha modificado la presión de hidrógeno respecto a este valor para cumplir las relaciones deseadas (60, 120 y 180 milibares de H_2 respectivamente). Como se ha comentado anteriormente, las limitaciones técnicas de sistema en estático impiden la adición de ambos gases de forma conjunta, por lo que en los experimentos que aquí se muestran se ha introducido el hidrógeno en primer lugar y a continuación el monóxido de carbono, tomando espectros después de cada adición. El orden de adición se ha seleccionado en base a los resultados mostrados en el punto anterior, donde

hemos observado una mayor concentración de carbonilos en superficie. La introducción de ambos gases se ha realizado a temperatura ambiente y posteriormente se ha subido la temperatura a 150°C (con una rampa de calentamiento de 15°C/min) en todos los casos. Se ha tomado un espectro al alcanzar los 150°C y cada 30 minutos de experimento durante 2 horas y media. Se ha seleccionado la temperatura a 150°C porque es la temperatura mínima de trabajo para los catalizadores de rutenio en FT.

En la figura 3.18 se recogen los espectros correspondientes a las tres relaciones H_2/CO estudiadas: $R=1$ (A), 2 (B) y 3 (C) tras 2h 30 minutos a 150°C. Se muestran las regiones de carbonilos (2200-1900 cm^{-1}) y de otras especies secundarias (1800-1200 cm^{-1}). Al igual que en el punto anterior, la presencia de hidrógeno en la celda (espectro no mostrado) no produce ningún efecto en la superficie apreciable por IR. Sin embargo, al introducir el CO posteriormente ya observamos las primeras diferencias. Se distingue en los tres casos una banda atribuida a la formación de carbonilos lineales sobre 2060 cm^{-1} , pero la intensidad de la misma se ve fuertemente influenciada por la presión de hidrógeno en la celda, de manera que a menor P_{H_2} mayor es la intensidad de la banda ($R=1$). Además, en las relaciones 2 y 3 se observan bandas a altas frecuencias atribuidas a la formación de gem-carbonilos (2170 y 2140 cm^{-1} para $R=2$, y 2182 y 2126 cm^{-1} para $R=3$). La única explicación que puede atribuirse a este hecho observado es la diferencia en las presiones de hidrógeno que hay en la celda (ya que la presión de CO que se introduce es la misma). Parece por tanto, que aunque no pueda apreciarse a través de la espectroscopía infrarroja, la presencia de hidrógeno sí tiene efectos en la adsorción posterior del CO a temperatura ambiente. Cuando posteriormente se aumenta la temperatura, en ambos casos desaparecen las bandas débiles a altas frecuencias, y se observa una banda principal en torno 2030 cm^{-1} correspondiente a los carbonilos lineales sobre Ru(0) [5,26] y una cola hacia bajas frecuencias que genera una segunda banda sobre 1970 cm^{-1} atribuida a la formación de carbonilos sobre partículas metálicas pequeñas [5] o a la adsorción de CO en la interface rutenio/alúmina [41] que ya habíamos observado en el punto anterior. Por el contrario, cuando la relación $H_2/CO=1$ (espectro rojo figura 3.18) las bandas a mayor frecuencia no desaparecen con la temperatura (2155, 2140 y 2096 cm^{-1}), y la banda a frecuencia más baja se observa a 2009 cm^{-1} , atribuida a la adsorción de CO sobre carbono adsorbido [32]. También en este caso la banda principal está acompañada por otra banda a

menor frecuencia, aunque no llega a separarse tan bien como en las otras relaciones. Las diferencias en las frecuencias de los carbonilos originados en superficie son indicativos de diferencias en las densidades electrónicas; así para una relación equimolecular hidrógeno/monóxido de carbono, parece que la presión de hidrógeno en la celda no es suficiente para impedir la formación de carbonilos sobre rutenio parcialmente oxidado (bandas a 2150, 2144 y 2096 cm^{-1}). Como ya se ha deducido en experimentos anteriores, el rutenio es oxidado por las especies O^* procedentes de la disociación del CO. De formar paralela, equivalente cantidad de especies C^* se encuentran en superficie, dando lugar a una superficie con una densidad electrónica mayor que en los otros casos, y es por ello que la banda de carbonilo lineal se desplaza hacia tan bajas frecuencias (2009 cm^{-1}), característica de la adsorción sobre carbono [32].

El análisis de la región por debajo de 1800 cm^{-1} nos permite apreciar la formación de formiatos en todos los casos (bandas en torno a 1593, 1394 y 1376 cm^{-1} , junto con la banda sobre 2906 cm^{-1} no mostrada) [20,25,27]; cuando $R=2$ también se aprecian al inicio bandas correspondientes a bicarbonatos B1 (1654, 1426 y 1226 cm^{-1} , no mostradas) [19,20,22], que terminan desapareciendo con el tiempo. Cuando $R=3$ los bicarbonatos no llegan a formarse, presumiblemente porque la cantidad de agua producida (banda 1640 cm^{-1}) durante el transcurso de la reacción es mucho mayor que en las otras relaciones. Podemos ver que la intensidad de la banda de vibración de flexión δ_{OH} es proporcional a la cantidad presión de hidrogeno introducida en cada caso, al igual que la intensidad de la región de hidroxilos asociados (por encima de 3500 cm^{-1}) que también es mucho más significativa para una relación 3. Para $\text{H}_2/\text{CO}= 1$ no se observa la formación de agua. Finalmente la banda observada sobre 1460 cm^{-1} puede ser atribuida a la vibración de flexión de las interacciones carbono-hidrógeno [25].

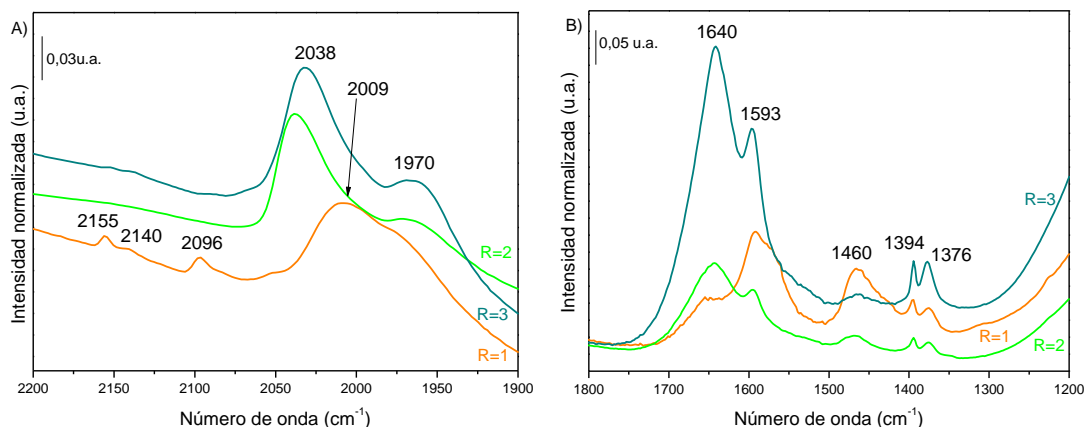


Figura 3.18. Espectros de superficie tras 2h 30min de adsorción H_2/CO con distintas relaciones 1 (rojo), 2 (verde) y 3 (azul). Región de carbonilos metálicos 2200-1900 cm^{-1} (A) y región de especies carbonáceas 1800-1300 cm^{-1} (B).

Para poder realizar un análisis semicuantitativo de la influencia de la relación H_2/CO , se ha medido el área de la región de carbonilos metálicos en las tres experiencias y se ha representado su evolución durante todo el transcurso del experimento. En la figura 3.19.A se puede apreciar que un aumento de la relación entre hidrógeno y monóxido de carbono favorece la formación de carbonilos sobre rutenio. Para $R=3$ cuando se llega a la temperatura de trabajo de 150°C se alcanza una concentración de carbonilos que permanecerá prácticamente constante durante las 2 hora y media de experimento; para $R=2$ se alcanza un valor máximo de CO adsorbido sobre rutenio tras 1h de experimento y a partir de este momento comienza a descender; mientras que para $R=1$ al llegar a 150°C alcanza un valor máximo, que con el tiempo disminuye levemente y se estabiliza. La disminución en la concentración de carbonilos en superficie puede ser consecuencia de la desorción de las moléculas de CO (en cuyo caso debe observarse que aumenta su concentración en la fase gas), o indicativo de la disociación de dichas moléculas, originando especies C^* y O^* .

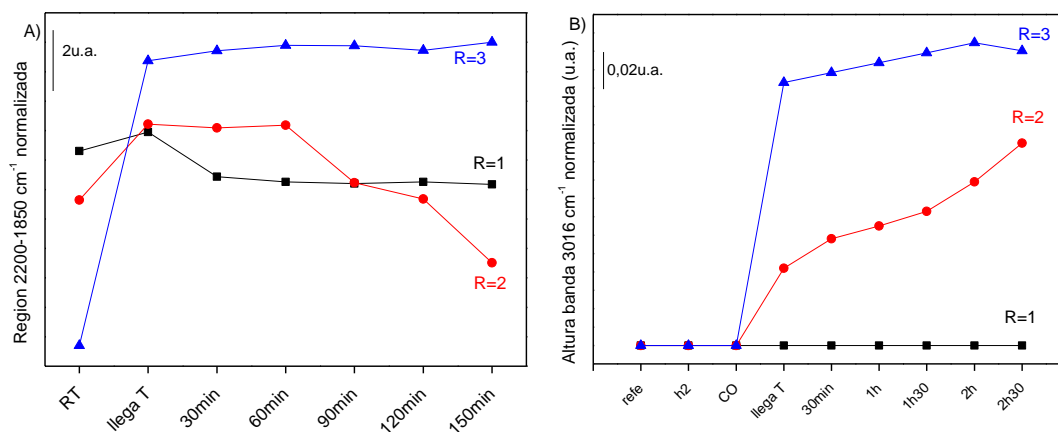


Figura 3.19. Evolución (A) de la región de carbonilo (2225-1900 cm⁻¹) y (B) de la altura de banda de metano (3016 cm⁻¹) durante el experimento para ver la influencia de la relación H₂/CO introducida: R=1 (negro), 2 (rojo) y 3 (azul).

De forma complementaria, se ha analizado la fase gaseosa en estas experiencias, midiendo la altura de la banda a 3016 cm⁻¹ que se corresponde con la vibración de tensión C-H del metano [35], y se ha representado en función del tiempo en la gráfica 3.19.B. Se concluye que una mayor presión de hidrógeno favorece la formación de metano. Además, se observa que mientras que para R=3 la concentración de metano crece bruscamente al inicio y después tiene un aumento más progresivo, cuando R=2 el crecimiento de metano es gradual desde que se alcanzan la temperatura de trabajo. El hecho de que la presión de hidrógeno en la celda sea más alta condiciona la rápida producción de metano, mientras que para R=2 la cinética de formación es más lenta. Para R=1 la intensidad de la banda a 3016 cm⁻¹ es prácticamente despreciable. En este último caso, la adsorción de CO se produce fundamentalmente sobre C* adsorbido en la superficie (banda 2099 cm⁻¹), se sabe que dicha interacción es muy fuerte y quizás por eso el carbono no está disponible para ser hidrogenado y la cantidad de metano producida es tan baja.

En la región de hidroxilos para $H_2/CO = 1$ no se observa nada. Mientras que para $H_2/CO = 2$ y 3 se detecta el consumo de un OH a 3740 cm^{-1} (no mostrado), que parece estar relacionado con la producción de formiatos, ya que además se cumple que para $R=3$ la intensidad de las bandas de estas especies es más importante y que el consumo de dicho OH es mayor, que para $R=2$. La intensidad de las bandas de formiatos es muy pequeña para $R=1$ y quizás por ello no se distinga dicho OH con claridad. En $R=3$ también se detecta una banda débil de hidroxilo que desaparece a 3790 cm^{-1} , que puede ser debido simplemente a una reorganización de la superficie como consecuencia de la producción de agua.

Además, como ya se ha indicado anteriormente, para $H_2/CO = 3$ se detecta una importante región de hidroxilos asociados. Si para $R=3$ hemos visto que la concentración de CO adsorbida es mayor, la disociación de dichas moléculas de CO dará lugar a una mayor concentración de especies C^* y O^* en la superficie. El crecimiento de la región de hidroxilos asociados puede explicarse por la interacción de dichas especies O^* con H^* (procedente de la disociación del H_2), que también será más importante en esta experiencia porque la presión de H_2 alimentada es mayor.

En todos los casos se produce CO_2 al calentar a 150°C , pero mientras que la concentración del mismo sigue aumentando para $R=3$ durante las 2h30 que dura la experiencia, para la relación $R=2$ la cantidad de dióxido de carbono disminuye progresivamente, aunque no llega a desaparecer en el tiempo que se ha seguido la reacción. Para $R=1$ la señal de dióxido de carbono varía muy poco, sin mostrar una tendencia clara de producción/consumo. El motivo es porque en $R=2$, el CO_2 que se va produciendo, al interaccionar con los grupos hidroxilos de la alúmina se va consumiendo, mientras que para una mayor presión parcial de hidrógeno en la celda no se forman los bicarbonatos, el dióxido de carbono no se consume. La razón para que no se formen los bicarbonatos parece estar en la ausencia de vacantes necesarias para su formación, por lo que puede ocurrir que parte del hidrógeno, o el agua que se produce, se estén adsorbiendo en dichas vacantes e impida la adsorción de las moléculas de CO_2 .

La señal de monóxido de carbono gas disminuye progresivamente durante el transcurso del experimento para $R=2$ y 3 , aunque esta disminución es más acusada por una relación $H_2/CO=3$, mientras que permanece relativamente constante para $R=1$. Una mayor producción de CO_2 es indicativo de una mayor disociación del CO , ya que, en uno de los mecanismos para que se produzca el dióxido de carbono es necesario que previamente el monóxido de carbono se disocie, generando especies C^* y O^* , siendo estas especies O^* las que reaccionan con una nueva molécula del monóxido para producir el dióxido. Por tanto, parece lógico que para una relación 3 se observe una mayor disminución de la señal de CO durante el tiempo de experimento. Por otro lado, las especies C^* , generadas durante la disociación del CO , son posteriormente hidrogenadas y por ello la producción de CH_4 es mucho más marcada en $R=3$.

A la vista de todos estos resultados, la conclusión que se puede extraer es que a mayor presión de hidrógeno en la celda más se favorece la disociación del CO .

3.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

La temperatura es un parámetro clave en cualquier reacción química que se precie. De manera que un aumento o disminución de la misma puede favorecer que el proceso ocurra en mayor o menor extensión, o incluso que no se produzca. Es por ello que es sumamente importante determinar la temperatura, o rango de temperaturas, óptima para una determinada reacción química. En los siguientes apartados se va a hacer hincapié en esta variable. Por un lado se va a estudiar cómo afecta introducir los gases a la temperatura de reacción (respecto a las experiencias anteriores en las que se introducía a temperatura ambiente), y en segundo lugar se van a comparar experiencias de adsorción H_2/CO a distintas temperaturas (100 , 150 y $250^\circ C$) para estudiar su influencia en las especies originadas y en la concentración de las mismas.

3.3.1. Incorporación de los gases a 150°C

Un parámetro determinante también será la temperatura a la que se introducen los gases en la celda. En el punto 3.2. anterior se han descritos procesos de adsorción H_2/CO en los que ambos reactivos se introducen a temperatura ambiente y posteriormente se aumenta ésta a 150°C. Pero hay que tener en cuenta que en la industria el gas de síntesis (mezcla de H_2 y CO) entrará directamente en el reactor a la temperatura de trabajo establecida, por lo que será necesario considerar este aspecto. Nuevamente, por limitaciones técnicas del sistema de vacío acoplado al equipo infrarrojo en estático, no es posible introducir ambos gases a la vez en la celda, por lo que en todos los casos que se expondrán en este apartado se introdujo primero el H_2 y después el CO . El orden de adición de los reactivos se ha elegido así porque la adición del hidrógeno en primer lugar favorece una mayor formación de carbonilos. Recordar que al trabajar a presión atmosférica no se espera la formación de hidrocarburos superiores.

Además se ha estudiado la influencia de la relación H_2/CO que se introduce en el sistema, utilizando las mismas relaciones y presiones parciales usadas en el punto anterior 3.2.3, manteniendo siempre constante la presión parcial de CO (60mbares aproximadamente) y modificando la de hidrógeno respecto a ésta según la relaciones estudiadas 1, 2 y 3 (60, 120 y 180 milibares, respectivamente).

En todos los casos el catalizador fue previamente activado por el método descrito en apartados anteriores, con la única diferencia que al enfriar no se descendió hasta temperatura ambiente, sino hasta 150°C y una vez alcanzado esta temperatura se introdujeron los reactivos de FT. Como ya se ha indicado, en los tres casos se introdujo el hidrógeno en primer lugar, y al igual que ocurrió en las experiencias en la que se introducía a temperatura ambiente, la presencia de H_2 en la celda no se manifiesta en cambios en la superficie que puedan ser apreciados por el haz infrarrojo, salvo por el aumento de la banda sobre 1650 cm^{-1} y de la región de hidroxilos asociados (no mostrado), ambos como consecuencia de la producción de interacciones entre el hidrógeno y los átomos de oxígeno de la alúmina.

En las tres experiencias pudimos comprobar que cuando se introduce el CO en la celda, su adsorción es instantánea, ya que inmediatamente se forma una banda muy intensa y ancha

con máximo a 2034, 2031 y 2044 cm^{-1} para relaciones 1, 2 y 3 respectivamente, asociado a la formación de carbonilo lineal sobre Ru(0) [5,26]; y una cola hacia bajas frecuencias, cuya intensidad parece tener relación con la presión de hidrógeno en la celda, ya que esta parece guardar un orden de intensidad creciente ($R=1 > 2 > 3$) opuesto a la P_{H_2} ($R=1 < 2 < 3$). Con el tiempo de experimento las bandas a 2034 y 2031 cm^{-1} disminuyen ligeramente en intensidad, a la vez que se desarrollan bandas a bajas frecuencias sobre 1973 cm^{-1} ($R=1$) y 1977 y 1955 cm^{-1} ($R=2$). Ya se ha indicado con anterioridad que esta baja longitud de onda se corresponde con un carbonilo lineal sobre pequeñas partículas de rutenio [5] o con la adsorción de CO en la interface rutenio/alúmina [41]. En cambio, cuando la presión de hidrógeno es mayor en la celda ($R=3$) la banda a 2044 cm^{-1} cae bruscamente en intensidad tras 30 min de experimento, distinguiéndose en su lugar dos pequeñas bandas a 2040 y 1959 cm^{-1} , indicativo de un brusco descenso del número de moléculas de CO adsorbidas en la superficie.

Para relaciones $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ y 2 se observa además, la aparición de pequeñas bandas a mayores longitudes de onda: sobre 2153 y 2142 cm^{-1} ($R=1$) y 2156, 2141 y 2098 cm^{-1} ($R=2$) que no evolucionan con el tiempo, características de carbonilos lineales sobre rutenio parcialmente oxidado [29,30]. Cuando $\text{H}_2/\text{CO} = 3$ no hay indicios de bandas en esta región, posiblemente la alta presión de hidrógeno genera un ambiente reductor que impide la oxidación parcial del rutenio como en los casos anteriores. Recordemos que en el punto 3.1.3. concluimos que la oxidación de determinadas partículas de rutenio tenía su origen en la disociación del CO que generaba partículas O^* responsables de este efecto. Por lo tanto, si en el experimento donde la relación es 3 no hay evidencias de estas bandas, debe asociarse a la indisponibilidad de estas especies oxidantes. Lo cual no tiene por qué ser indicativo de que el CO no se esté disociando, sino simplemente puede ser que la interacción del hidrógeno con las especies O^* esté más favorecida y esto impida que no participen en la oxidación del metal.

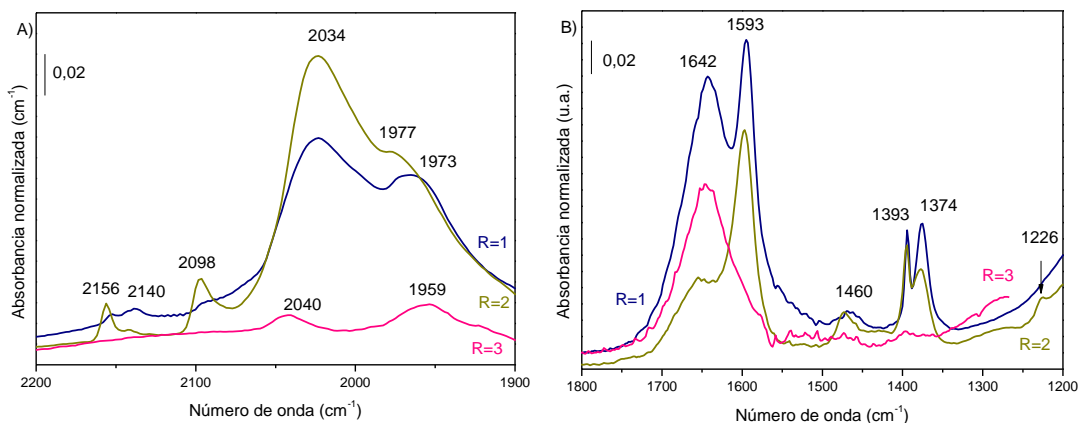


Figura 3.20. Espectros diferencia correspondientes a una adsorción $H_2/CO=1$ (azul), 2 (verde) y 3 (rosa) después de 2h30min a $150^\circ C$. A) Muestra la región de carbonilos metálicos ($2200-1800\text{cm}^{-1}$) y B) la región de especies carbonáceas ($1800-1300\text{cm}^{-1}$).

Finalmente en el análisis de la región por debajo de 1800cm^{-1} (figura 3.20 B) también podemos encontrar algunas diferencias significativas. Cuando la relación $H_2/CO = 1$ y 2, además de la banda a 1642cm^{-1} comentada anteriormente, se desarrollan unas bandas sobre 1593 , 1393 y 1372cm^{-1} que se atribuyen a la formación de formiatos [13]; los cuales están ausentes cuando la P_{H_2} es mayor. Además, para $R=2$ se observan al comienzo bandas a 1456 y 1227cm^{-1} , atribuidas a bicarbonatos; que con el tiempo disminuyen en intensidad, como ya hemos visto en experimentos anteriores, en atmósfera de hidrógeno se reducen a formiatos [25], cuyas bandas aumentan paralelamente.

Con idea de poder cuantificar las diferencias observadas en los espectros anteriores y poder establecer conclusiones más claras acerca de la influencia de la relación H_2/CO , se ha medido la región total de carbonilos (entre $2200-1800\text{cm}^{-1}$) que se representa en la figura 3.21.A. Los resultados corroboran lo visto más arriba en la evolución de los espectros, que mientras la región total de carbonilos prácticamente se mantiene para $R=1$ y 2, cae significativamente para $R=3$. Para comprender este fenómeno es necesario observar la fase

gas durante el experimento. En los tres casos se observa la aparición de la banda a 3016 cm^{-1} característica de la vibración de tensión $\text{U}_{\text{C-H}}$ del metano [35], que ya hemos visto en experimentos anteriores realizados en temperatura y en presencia de hidrógeno. La evolución de la altura de dicha banda en el tiempo para cada experimento se ha recogido en la figura 3.21.B, donde puede verse claramente que mientras que para $R=1$ y 2 la concentración de metano aumenta ligeramente durante las 2h 30min, para $R=3$ el aumento es muy drástico. Esto junto con lo observado en los espectros de superficie nos hace pensar que cuando la presión de hidrógeno es suficientemente alta la hidrogenación del carbono adsorbido está muy favorecida, lo cual se manifiesta en un acusado descenso del mismo como consecuencia de su hidrogenación a metano gas. Como el metano es un producto no deseado en la síntesis de hidrocarburos, podemos concluir que una relación H_2/CO demasiado alta no será favorable para la síntesis de hidrocarburos, ya que aumenta la selectividad a CH_4 .

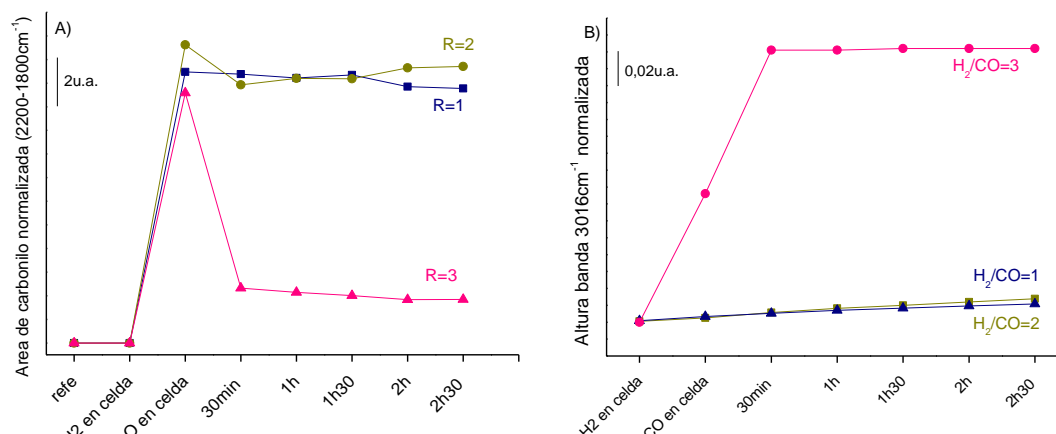


Figura 3.21. Evolución A) del área normalizada comprendida entre $2200\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$ y B) de la altura de banda normalizada a 3016 cm^{-1} en función de la relación $\text{H}_2/\text{CO}=1$ (azul), 2 (verde) y 3 (rosa) a 150°C , manteniendo la temperatura durante 2h30min.

Finalmente, en la figura 3.22 se muestran los espectros diferencia de la superficie, obtenidos al quitar al espectro tras 2h 30min de coadsorción el espectro a 150°C antes de introducir los gases en la celda. A la derecha de los espectros podemos distinguir en primer lugar la banda a 2902 cm^{-1} característica de la vibración de tensión carbono/hidrógeno de los

formiatos [20,25,27], ausente para una relación $H_2/CO=3$, donde estas especies no llegan a formarse.

En la región de hidroxilos se observan bandas que disminuyen a 3793, 3770, 3730 y 3670 cm^{-1} fundamentalmente; los dos primeros se corresponden con OH tipo I_b y I_a según la clasificación de Knözinger [12], respectivamente. Anteriormente se ha demostrado que la formación de bicarbonatos tipo B1 está relacionada con el consumo de OH a 3730 y 3690 cm^{-1} . Tanto la desaparición de los hidroxilos a 3793 y 3770 cm^{-1} , como la aparición de otros a 3738 y 3693 cm^{-1} pueden deberse simplemente a una reorganización de los hidroxilos en superficie, como consecuencia de la formación de las distintas especies, incluida el agua. Como puede apreciarse, las bandas en la superficie correspondiente a $H_2/CO=3$ son mucho menos significativas, recordar que en este caso no se apreciaba la formación de especies secundarias. El último aspecto a señalar es la importante región de hidroxilos que crece sobre 3540 cm^{-1} para $H_2/CO=2$. La baja intensidad de la banda a 1650 cm^{-1} hace que no pueda atribuirse a la adsorción de moléculas de agua en la superficie; por tanto, la región anterior es indicativo de interacciones por puente de hidrógeno entre los hidroxilos de la alúmina.

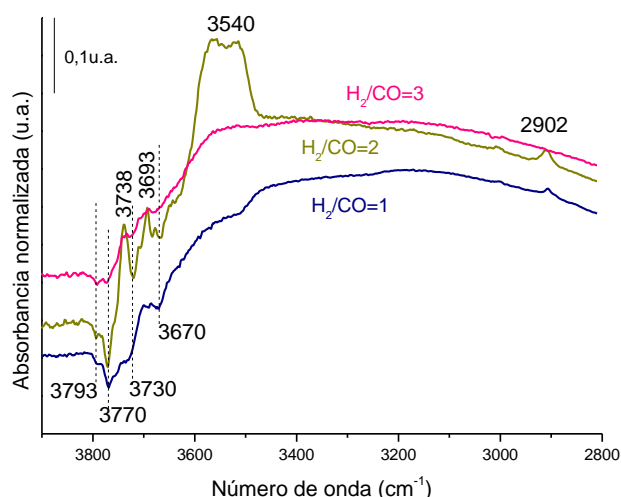


Figura 3.22. Región de hidroxilos (espectros diferencia) para las relaciones $H_2/CO = 1$ (azul), 2 (verde), y 3 (rosa).

3.3.2. Estudios a diferentes temperaturas

La temperatura a la que se produce el proceso de FT en la industria es una de las variables que condiciona fuertemente la naturaleza de los productos obtenidos y su concentración. En líneas generales podemos decir que un aumento de la temperatura va asociado con un mayor grado de conversión de CO, así como con un aumento en la selectividad a metano, en detrimento de la selectividad hacia hidrocarburos más pesados [44]. Aunque las condiciones en las que se han realizado las experiencias que se van a mostrar a continuación (presión atmosférica) no van propiciar la formación de hidrocarburos mayores, sí podremos analizar la cantidad de metano producido en la fase gas y la concentración de moléculas de CO adsorbidas, primera etapa en el proceso de FT.

Una vez activado el catalizador en atmósfera reductora (100 mbar H_2 , 450°C/2h con rampa de 15°C/min) se llevó a cabo la coadsorción de H_2+CO . Posteriormente se sometió al catalizador a un enfriamiento rápido, originando lo que anteriormente hemos denominado superficie húmeda. Nuevamente, por limitaciones técnicas del equipo FTIR en estático, se procedió a introducir una presión de H_2 (180 mbar) en primer lugar en la celda y a continuación una presión de CO (60 mbar), de manera que la relación entre ambos reactivos fuese $H_2/CO=3$. Todo ello a temperatura ambiente. Posteriormente se sube la temperatura y se estudia la evolución de las especies superficiales en el tiempo (2h 30 min). Se han realizado experimentos a 100, 150 y 250°C, teniendo en cuenta que una de las principales ventajas que presentan los catalizadores de rutenio en FT es la posibilidad de trabajar a temperaturas, a partir de 150°C según la bibliografía. Para estas experiencias se eligió una relación $H_2/CO=3$ siguiendo el protocolo de trabajo seguido por Dalla-Beta y Shelef [13].

En la figura 3.23 se recogen los espectros tras 2h 30min de reacción en los experimentos a 100°C (morado), 150°C (rojo) y 250°C (verde) tanto de la región de carbonilos y especies secundarias (2200-1300 cm^{-1}) como de la región de hidroxilos (3900-2800 cm^{-1}). Al introducir hidrógeno en la celda no se observa ninguna modificación de la superficie (apreciable por infrarrojo), en cambio, cuando metemos el CO a temperatura ambiente vemos formarse unas bandas leves y anchas (2182, 2126 y 2061 cm^{-1} , no mostradas), poco significativas, cuyas frecuencias se corresponden con las observadas en experimentos

anteriores a temperatura ambiente del punto 3.1. El conjunto de espectros mostrados se corresponden al estado de la superficie después de 2h 30min una vez se han alcanzado la temperatura de estudio en cada caso. En las tres temperaturas se observa una banda sobre 2029 cm^{-1} debida a la formación de carbonilos lineales sobre Ru^0 [5,26], la cual posee una cola hacia bajas frecuencias, en la que se engloba una banda en torno a 1970 cm^{-1} , llegando a separarse de la banda principal en la experiencia a 150°C (figura 3.23A).

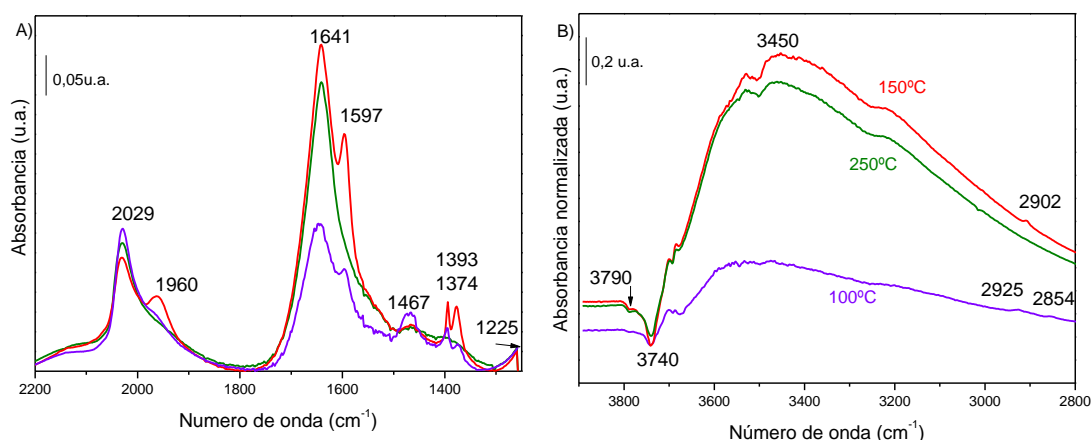


Figura 3.23. A) Espectros normalizados de la región entre $2200\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ y B) espectros diferencia normalizados de la región de O-H tras 2h 30 min de adsorción de $\text{H}_2/\text{CO}=3$ a 100°C (morado), 150°C (rojo) y 250°C (verde).

El efecto de la temperatura de adsorción también se denota en la naturaleza de las especies secundarias que se originan en la superficie en cada caso. A 100°C se distingue la formación de bicarbonatos B1 (1640 , 1467 y 1225 cm^{-1}) [6,20–22] y formiatos (2902 , 1593 , 1394 y 1376 cm^{-1} , atribuidas a $\text{U}_{\text{C-H}}$, $\text{U}_{\text{O-C-O}}$ *asim* y *sim* y $\delta_{\text{C-H}}$ del ión formiato respectivamente) [13,20,25]; la adsorción a 150°C produce exclusivamente formiatos, puede ser que el aumento de la temperatura propicie la reducción instantánea de los bicarbonatos a formiatos [25], si es que los primeros llegasen a producirse, o también puede asociarse con la formación de una importante cantidad de agua. Finalmente, a 250°C no hay evidencias de la producción de especies secundarias (figura 3.23A), lo que podría indicar que los formiatos (observados en la

experiencia a 150°C) no son estables a mayores temperaturas. Además, se distingue la formación de una banda muy intensa a 1641 cm^{-1} , atribuida a la formación de agua (δ_{OH}) [22], en las tres experiencias.

Un análisis de la región de vibración de tensión del enlace O-H nos muestra la desaparición de una banda sobre 3740 cm^{-1} (OH tipo II) en las tres experiencias, aunque la intensidad de la misma es mucho más significativa en las experiencias a 150 y 250°C (figura 3.23B); además, en las experiencias de mayor temperatura se observa la desaparición de un segundo tipo de OH a 3790 cm^{-1} (OH tipo I), ausente a 100°C. La atribución de dichos OH no resulta sencilla debido a la diversidad de especies observadas. Mientras que a 100°C el consumo del hidroxilo a 3740 cm^{-1} parece quedar claro que se asocia con la formación de los bicarbonatos (en consonancia con resultados mostrados en puntos anteriores, figura 3.2); la ausencia de estas especies carbonáceas impide realizar la misma atribución en los otros dos casos, donde además el consumo de este OH es mucho más importante. Una posibilidad es que el agua que se produce a 150 y 250°C (bastante significativa) interaccione con estos OH y produzca una reorganización de la superficie y con ello una modificación de las frecuencias de los hidroxilos. Similar explicación podría atribuirse a la desaparición de los OH a 3790 cm^{-1} , su desaparición no parece estar relacionada con la formación de ninguna especie ya que a 250°C no se producen especies carbonáceas.

Con la idea de determinar si la temperatura de reacción tiene también efecto, no sólo en la naturaleza de las especies que se forman, sino en la concentración de las mismas, se ha llevado a cabo un análisis semicuantitativo entre las tres temperaturas de trabajo estudiadas. En la gráfica 3.24A se ha representado para cada temperatura la evolución de la región que abarca la banda de carbonilos metálicos, entre 2250-1850 cm^{-1} , frente al tiempo. La máxima concentración de carbonilos se obtiene a 150°C, temperaturas por encima y por debajo de este valor resultan menos propicias para la adsorción de monóxido de carbono sobre nuestro catalizador de rutenio/alúmina; y aunque el experimento a 100°C muestra una adsorción inicial de CO muy alta, con el tiempo ésta no crece tanto como en los otros casos. Hay que tener en cuenta que en la gráfica 3.24A se ha representado el área total de la región de carbonilos, que para la experiencia a 150°C abarca la banda de carbonilos lineales sobre Ru^0 y sobre C^* ; si observamos la intensidad de la primera banda en los espectros

normalizados de la figura 3.23 podemos ver que ésta es menos intensa a 150°C que a 100 y 250°C, lo que indica que está favorecida la adsorción sobre el C*. Esto puede indicar por un lado que la cantidad de carbono sobre la superficie (procedente de la propia disociación del CO) es mucho mayor a 150°C o, que siendo la cantidad de C* equivalente en las tres temperaturas, la adsorción del CO sobre el mismo sea más favorable a 150°C. Por otro lado, es lógico que al aumentar la temperatura hasta los 250°C disminuya el número de moléculas de CO adsorbidas en la superficie, mientras que a 100°C gran parte de las moléculas de CO se consumen en la formación de especies carbonáceas (bicarbonatos y formiatos) y por ello la concentración de carbonilos sea menor que a 150°C.

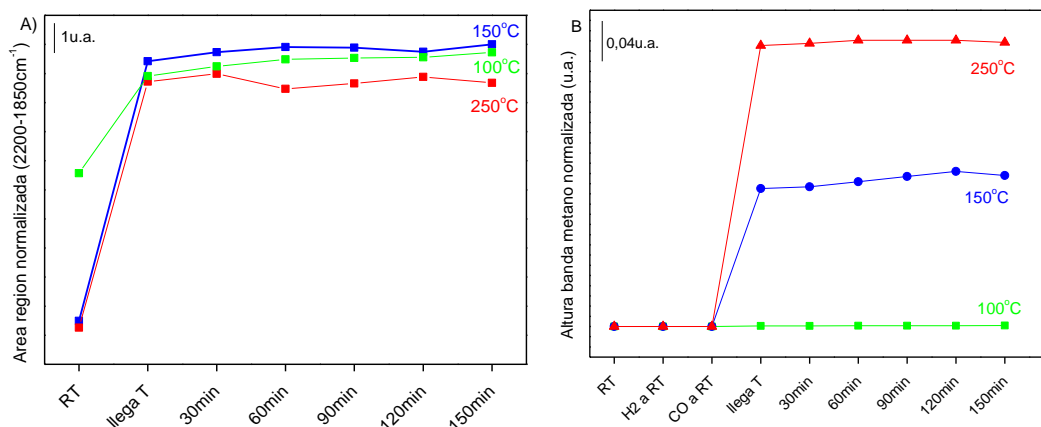


Figura 3.24. A) Evolución del área de la región 2200-1850 cm⁻¹ y B) Representación de la altura de banda de metano 3016 cm⁻¹ a diferentes temperaturas.

Por otro lado, el análisis de la fase gaseosa en el interior de la celda nos permite apreciar la formación de metano en los tres casos, caracterizado por la aparición de una banda en torno a 3016 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-H de la molécula [35]. Como ya se ha demostrado anteriormente, este hidrocarburo procede de la hidrogenación de los restos carbonáceos que se originan en superficie como consecuencia de la disociación del CO. Con el objetivo de determinar la influencia de la temperatura en la producción de este primer hidrocarburo, se ha medido la altura de dicha banda y se ha representado su evolución

durante el transcurso del experimento para cada temperatura (figura 3.24B). Observándose que el experimento a 250°C, en el que la cantidad de carbonilos adsorbidos es menor, es donde se produce una mayor concentración de metano, demostrándose que a mayores temperaturas está más favorecida la rápida hidrogenación.

También se detecta la presencia de CO gas (2143 cm^{-1}) y CO₂ gas (2350 cm^{-1}) en los tres casos. A 100°C la banda de CO gas se mantiene relativamente constante durante las 2h 30min, así como la producción de CO₂, lo que se explica por su consumo gradual para la producción de B1. A 150 y 250°C (donde no se produce bicarbonatos) la banda de CO₂ crece gradualmente, siendo este crecimiento más acusado a 150°C; esto lo que indica es que la reacción de Boudouard es mucho más importante a esta temperatura, lo cual encaja con la observación de una mayor concentración de carbonilos sobre C* y con el mayor consumo de la banda de CO gas. La disminución de la banda de CO gas a 250°C no es tan significativa como a 150°C, lógico ya que hemos visto que la concentración de carbonilos sobre la superficie es menor.

3.4. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN A LA TEMPERATURA DE REACCIÓN

Una vez estudiadas las condiciones de operación (temperatura, efecto del hidrógeno y relación óptima H₂/CO), en los siguientes apartados se describen experiencias de adsorción realizadas a 150°C, la mínima temperatura establecida para los catalizadores de rutenio en FT. Previamente se ha procedido a la activación del catalizador en atmósfera reductora, calentando a 400°C durante 2h. Como en los apartados anteriores, son experimentos realizados a presión atmosférica y por tanto no se espera la obtención de productos hidrocarbonados.

3.4.1. Adsorción de CO a 150°C

Sobre una superficie previamente activada del catalizador de rutenio, se introduce una determinada presión de monóxido de carbono en la celda a 150°C y se observa su evolución con el tiempo. En la figura 3.25A se muestran los espectros diferencia, habiéndose sustraído el espectro registrado justo antes de la adsorción de CO. Desde el instante en que se introduce el CO en la celda aparece una banda aguda y muy intensa a 2049 cm^{-1} , que se corresponde a la vibración de tensión $\nu_{\text{C-O}}$ del carbonilo lineal sobre rutenio [5,26]. Con el tiempo, esta banda crece en intensidad y se desplaza hacia mayores frecuencias, 2057 cm^{-1} , debido al acoplamiento dipolar entre las moléculas de CO próximas, hecho que ya observaron otros autores previamente [2]. Varios minutos más tarde empiezan a desarrollarse débiles bandas a mayores frecuencias, sobre 2157 y 2145 cm^{-1} . Frecuencias tan altas de vibración se corresponden con la adsorción lineal de CO sobre partículas de rutenio parcialmente oxidadas [29,30] que ya hemos observado en experimentos anteriormente descritos. Recordar que la presencia de estas bandas son indicativas de la presencia de especies O^* adsorbidas, procedentes de la disociación del monóxido de carbono

Se descarta la formación de especies gem-dicarbonilos. Las experiencias mostradas hasta ahora nos permiten establecer que estas especies no son estables en temperatura, ya que sólo han sido observadas cuando la adsorción de CO tiene lugar a temperatura ambiente.

El análisis de la región por debajo de 1800 cm^{-1} nos permite conocer qué especies secundarias se forman tras la adsorción de CO a esta temperatura. Desde el instante inicial aparecen bandas a 1646, 1476, 1438, 1263 y 1228 cm^{-1} que junto con el desarrollo de la banda a 3620 cm^{-1} ponen de manifiesto la formación de ambos tipos de bicarbonatos, B1 caracterizado por la banda alrededor de 1440 cm^{-1} y B2 por la banda en torno a 1480 cm^{-1} [19]. En los experimentos a temperatura ambiente ya se había detectado la aparición de estas especies que se forman por la interacción del CO_2 con los grupos hidroxilos de la alúmina, lo que implica la desaparición de la banda ν_{OH} a 3770 cm^{-1} .

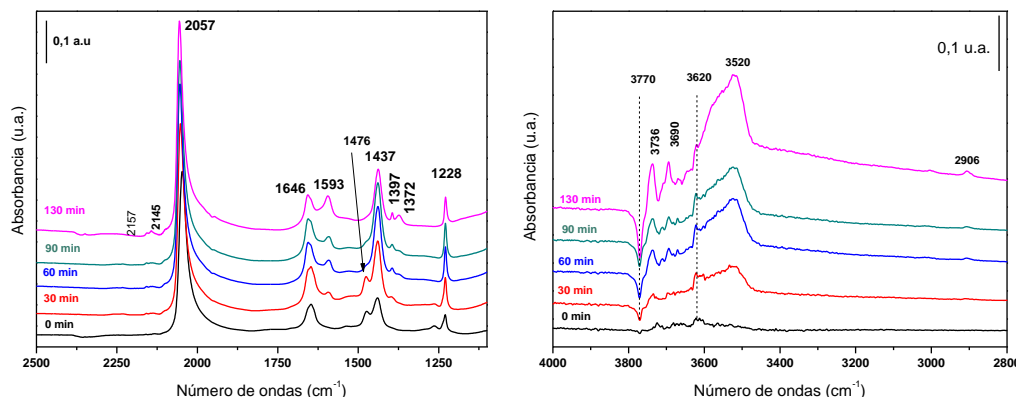
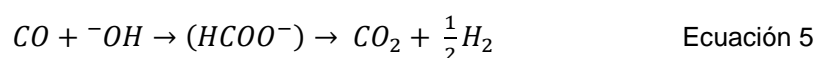


Figura 3.25. Evolución de las especies superficiales con el tiempo bajo una atmósfera de CO a 150°C. (A) Región espectral entre 2500-1200cm⁻¹ y (B) entre 4000-2800cm⁻¹. Son espectros diferencia.

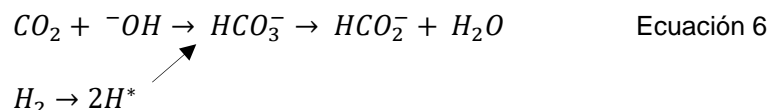
Además, durante el transcurso del experimento empiezan a desarrollarse formiatos (bandas a 2906, 1594, 1393 y 1374 cm⁻¹) [13,20]. Y finalmente, a lo largo de la experiencia se va desarrollando una banda a 1657 cm⁻¹, debida a los modos de flexión de la molécula de agua. Corroborado por el aumento de la región sobre 3520 cm⁻¹ [22].

La evolución de las distintas especies con el tiempo se ha esquematizado en la figura 3.26.B, en la que se representa la altura de las bandas características a cada una en función del tiempo. Tras la adsorción de CO crecen los bicarbonatos (B1 y B2), formiatos y agua. Los B1 crecen hasta los 60 minutos aproximadamente, después comienzan a disminuir, mientras que los B2 sólo crecen los 10 primeros minutos y luego desaparecen. Dado que los bicarbonatos se forman por interacción del CO₂ con los hidroxilos de la alúmina [19], se analiza la fase gas. Mientras que el CO llega inmediatamente a su valor de referencia, la banda de CO₂ se estabiliza después de 60 minutos (figura 3.27).

Se pueden considerar dos vías para la producción del dióxido de carbono:



Esto implica la presencia de cierta cantidad de hidrogeno en la celda, que puede provocar la reducción de los bicarbonatos en formiatos según la siguiente secuencia de reacciones:



Hay que considerar que la desaparición de los bicarbonatos B2 puede darse por reducción de los mismos a formiatos (spillover del H₂) o bien porque tiene lugar una transformación de los mismos en B1. Morterra y col. [19] hablan de la transformación de B1 en B2 como consecuencia de un alto grado de deshidratación de la alúmina. Es posible que tenga lugar la transformación inversa, bicarbonatos B2 se transforman en B1, cuando aumenta el grado de hidratación, como consecuencia de la formación de agua. Recordemos que la diferencia entre la formación de B1 y B2 es la ausencia o presencia de vacantes en la esfera de coordinación del aluminio asociado al OH. La adsorción del agua producida llevaría a una modificación de las frecuencias de dichos hidroxilos, dado que, de acuerdo a Tsyganenco y col. [16] en un proceso de hidratación se regeneran los OH únicamente porque cambia la coordinación del aluminio. Esto explica que se pierdan los hidroxilos a 3770 cm⁻¹ (asociados a vacantes) y se regeneren los que tienen vibraciones características a 3740 y 3690 cm⁻¹.



Si se analizan los espectros de la superficie tomados entre los 20 y 60 minutos de experiencia (figura 3.26), en la región correspondiente a vibración simétrica de bicarbonatos, se observa la presencia de un punto isosbético que indica la transformación de una especie en otra. Tras este tiempo, el crecimiento de los OH a 3740 y 3690 cm⁻¹ es más acusado.

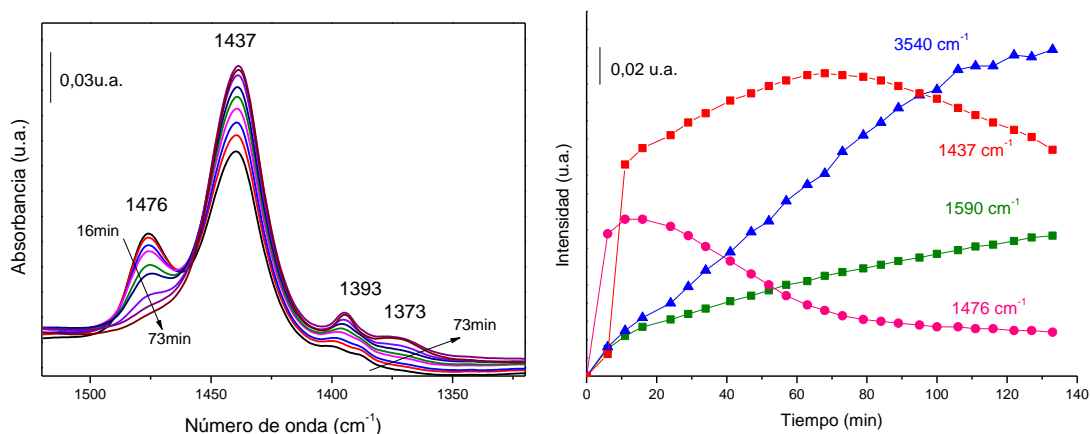


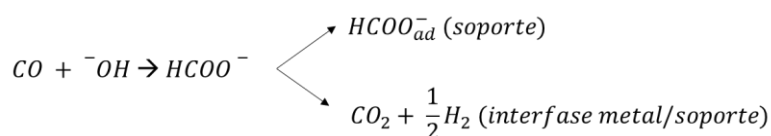
Figura 3.26. A) Región comprendida entre 1520 y 1320 cm^{-1} de los espectros tomados entre 16 y 73 minutos de adsorción de CO a 150°C . Se observa la transformación de los bicarbonatos B2 (banda 1476 cm^{-1}) en B1 (banda 1437 cm^{-1}) con el tiempo. B) Evolución de las bandas a 1437 cm^{-1} (U_{COO} simétrica de B1), 1476 cm^{-1} (U_{COO} simétrica de B2), 1590 cm^{-1} ($\text{U}_{\text{O-C-O}}$ asimétrica de formiatos) y 3540 cm^{-1} ($\text{U}_{\text{O-H}}$).

De forma complementaria se tomaron espectros de la fase gas para su posterior análisis. En la figura 3.27 se muestra la variación del área de banda para CO (2143 cm^{-1}) y CO_2 (2350 cm^{-1}). El análisis semicuantitativo de la fase gas nos revela que la concentración de monóxido de carbono permanece constante durante todo el proceso, esto descarta en principio que los formiatos se estén produciendo por reacción del CO con los hidroxilos de la alúmina, lo que conllevaría una disminución del CO en la fase gas, y nuevamente apoya la hipótesis de su formación a partir de la reducción de los bicarbonatos B2. Además, observamos que la banda de CO_2 crece inicialmente hasta alcanzar un valor constante tras 60 min de experimento. Este CO_2 es producido *in situ* durante el experimento, a través de la reacción de Boudouard ($\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$) [6,24] o través de la interacción del CO con los OH de la alúmina ($\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$) como proponen Föttinger et al. [22]. Los procesos no son excluyentes y pueden tener lugar de forma simultánea. Este segundo proceso de producción de dióxido de carbono conlleva la formación de hidrógeno, lo cual explicaría la reducción de los bicarbonatos B2 a formiatos (a pesar de no haber introducido hidrógeno en

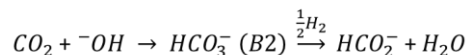
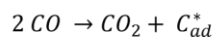
la celda). Una vez estabilizado el CO_2 , la relación de áreas CO/CO_2 obtenida es 1,38 u.a. (siendo 1,8 u.a. para el CO y 1,3 u.a. para el CO_2).

Ambos procesos de formación de CO_2 llevan asociado el consumo de CO, lo cual no se aprecia en la figura 3.27. La diferencia entre los coeficientes de extinción molar del CO y el CO_2 hace que las modificaciones observadas en el segundo sean más importantes, y es posible que por ello no observemos descender la cantidad de CO gaseoso. Por lo tanto, tampoco puede descartarse la formación de formiatos por interacción directa entre CO y OH.

Reacciones implicadas:



Ecuación 8



Ecuaciones 4 y 5

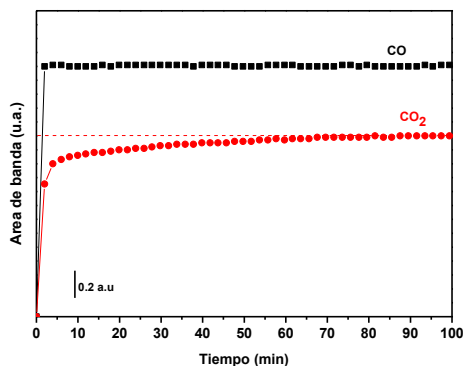


Figura 3.27. Representación de la variación del área de banda a 2143cm^{-1} para CO gas (negro) y de la banda a 2350cm^{-1} para CO_2 gas (rojo) respecto al tiempo tras la adsorción de CO a 150°C .

3.4.2. Efecto del H₂ en una superficie saturada en CO

Una vez analizado qué ocurre tras la adsorción de CO a 150°C sobre nuestro catalizador, se estudió cómo actúa el segundo reactivo de FT, el hidrógeno. Para ello se llevaron a cabo dos experimentos; en el que se describe en este apartado se introdujo una determinada presión de H₂, equivalente a la presión de CO en la celda, tras los 130 min de adsorción de CO del experimento del punto anterior 3.4.1.

En la figura 3.28 se recoge la evolución de los espectros tras introducir el H₂ en la celda. Podemos observar que, inmediatamente después de introducir el hidrógeno, la banda de carbonilo lineal empieza a desplazarse a bajas frecuencias y a disminuir en intensidad. Esa reducción de intensidad de la banda lo que nos indica es que el número de moléculas de CO adsorbidas sobre partículas de Ru está disminuyendo, y como consecuencia el acoplamiento es menor y por ello disminuye la frecuencia de vibración. Ciobica et al. proponen que la presencia de una determinada presión de H₂ en la celda puede disminuir la adsorción de CO debido a interacciones repulsivas entre ambas moléculas adsorbidas [45], parece por tanto que hay sitios de adsorción sobre los que energéticamente es más favorable que se adsorba el hidrógeno.

Las bandas a alta frecuencias (2157 y 2145 cm⁻¹) no se ven alteradas por la presencia de hidrógeno en la celda.

Respecto a las especies secundarias, la introducción de hidrogeno en la celda produce una ligera disminución de las bandas asociadas a los bicarbonatos B1 (1658, 1437 y 1228 cm⁻¹) paralelamente a un incremento de las bandas de los formiatos (1592, 1393 y 1372 cm⁻¹) y de la banda a 3513 cm⁻¹ (OH ligados); en un ambiente reductivo parece obvio que se favorezca la reducción de los bicarbonatos hasta formiatos (ecuación 5). Destacar la ausencia de bicarbonatos B2.

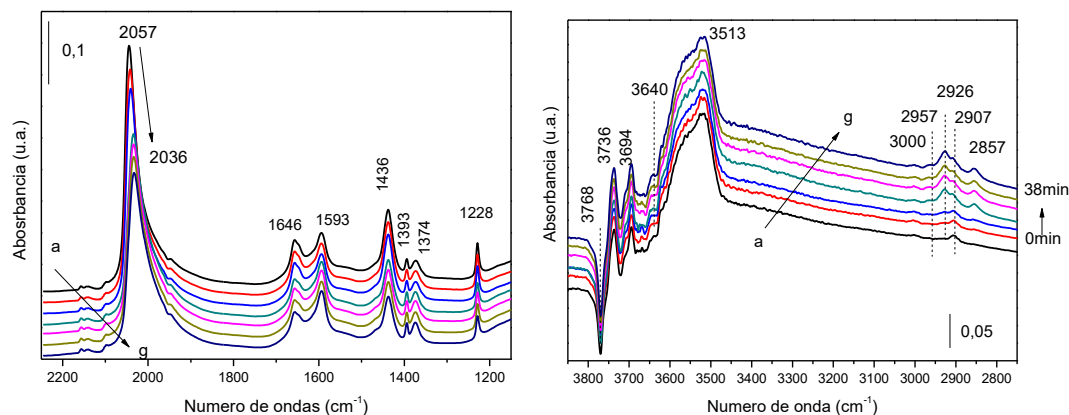


Figura 3.28. Evolución de las especies superficiales tras la adición de una presión equimolecular de H_2 en la celda, previa adsorción de CO durante 130min. Los espectros de a) a g) se corresponden con intervalos de tiempo comprendidos entre 0 y 38 min respectivamente.

En la figura 3.28.B se recogen los espectros diferencia de la región de OH donde puede apreciarse la disminución de la banda a 3768 cm^{-1} correspondiente a la formación de los bicarbonatos; y el crecimiento de bandas a 3736 y 3694 cm^{-1} asociadas a la producción de agua, junto con la región de hidroxilos asociados.

Por otro lado, el análisis de la región espectral por debajo de 3000 cm^{-1} nos permite apreciar la aparición de bandas en la región de vibración de tensión C-H. Estas bandas han aparecido al introducir el hidrógeno (ausentes en figura 3.25.B). Las bandas 2926 y 2857 cm^{-1} son atribuidas, según la bibliografía, a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del grupo CH_2 , mientras que la banda a 2957 cm^{-1} es asignada al grupo metilo [46]. La formación de estos enlaces C-H ponen de manifiesto la presencia de carbono adsorbido en la superficie, que en presencia de H_2 es hidrogenado. Como ya se manifestó anteriormente, este carbono superficial procede de la reacción de Boudouard que produce el CO_2 a partir del CO [6,24], así como de la disociación directa del monóxido de carbono sobre las partículas de rutenio de acuerdo al denominado mecanismo del carburo [34]. Llegados a este punto hay que tener en cuenta que a pesar de no estar trabajando bajo las condiciones requeridas para FT (los

experimentos están a presión atmosférica), observamos la formación de enlaces C-H, pero obviamente no podremos llegar a obtener cadenas carbonadas mayores hasta que no aumentemos la presión de trabajo. Este aspecto se analizará posteriormente.

Finalmente, la banda a 3000 cm^{-1} ha sido observada previamente por algunos autores [47] y se considera que esta especie es intrínseca a la alúmina, por lo que no está relacionada con la reacción que estamos estudiando.

La fase gas también fue analizada tras la adición de hidrógeno en la celda. El análisis semicuantitativo (figura 3.29) muestra que tanto la concentración de CO como de CO_2 aumentan entorno a un 25%, aunque la relación CO/CO_2 continua siendo 1,38 u.a. Como ya se ha dicho antes, la adsorción de hidrógeno en la superficie produce la desorción de determinadas moléculas de CO. Mientras que el aumento de la concentración de CO_2 en la fase gas puede atribuirse a la interacción de parte de eso CO que se desorbe con especies “O” adsorbidas.

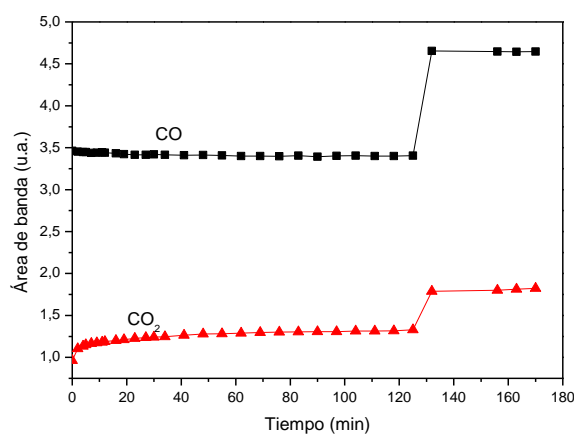


Figura 3.29. Representación de la variación del área de banda a 2143cm^{-1} para CO gas (negro) y de la banda a 2350cm^{-1} para CO_2 gas (rojo) respecto al tiempo tras la adsorción de CO a 150°C .

3.4.3. Coadsorción de una mezcla equimolecular CO+H₂ a 150°C

Una vez analizado cómo afecta la presencia de hidrógeno a la adsorción del CO y las especies producidas en superficie y fase gas, se procedió a introducir ambos reactivos (CO e H₂) en una mezcla equimolecular en la celda, previa activación del catalizador. Se puede observar (figura 3.30.A) que el primer espectro, tomado justo después de introducir la mezcla gaseosa, muestra una banda intensa y aguda a 2054 cm⁻¹, equivalente a la observada anteriormente y que corresponde a carbonilos lineales sobre rutenio (0). Pero inmediatamente esta banda comienza a desplazarse hacia menores frecuencias (llegando hasta 2035 cm⁻¹) y a disminuir en intensidad, a la vez que se ensancha ligeramente. Los mismos efectos que se han comentado más arriba al introducir el H₂ en la celda. Lo que sí podemos poner de manifiesto es que la adsorción de las moléculas de CO es inmediata, mientras que el efecto de la presencia de hidrógeno tiene una velocidad de adsorción más lenta. Además se observan bandas muy débiles a altas frecuencias (2157, 2146 y 2097 cm⁻¹) que como anteriormente indican la presencia de rutenio parcialmente oxidado, que previamente asociamos a la disociación del CO sobre el metal.

Si observamos la región entre 1800-1100 cm⁻¹ vemos que las especies secundarias que se han originado son las mismas que en el experimento anterior: bicarbonatos B1 (1646, 1439 y 1229 cm⁻¹), formiatos (2907, 1593, 1393 y 1376 cm⁻¹) y agua (1657 cm⁻¹). En presencia de hidrógeno no se detecta la formación de bicarbonatos tipo B2. Morterra et al. [19] establecen que la formación de bicarbonatos tipo B2 requiere de la existencia de vacantes en la esfera de coordinación de Al^{IV}, lo que se obtiene en alúminas parcialmente deshidroxiladas, por lo que podemos atribuir la no formación de este tipo de bicarbonatos a la ausencia de este tipo de vacantes. Una posible explicación es que la adsorción de hidrógeno tenga lugar sobre dichas vacantes, impidiendo la adsorción del CO₂ para originar estos bicarbonatos tipo B2.

Y también en este caso vemos las bandas en la región de tensión C-H que nos indican que se están formando grupos CH₃ (2957 cm⁻¹) y CH₂ (2926 y 2854 cm⁻¹) [46].

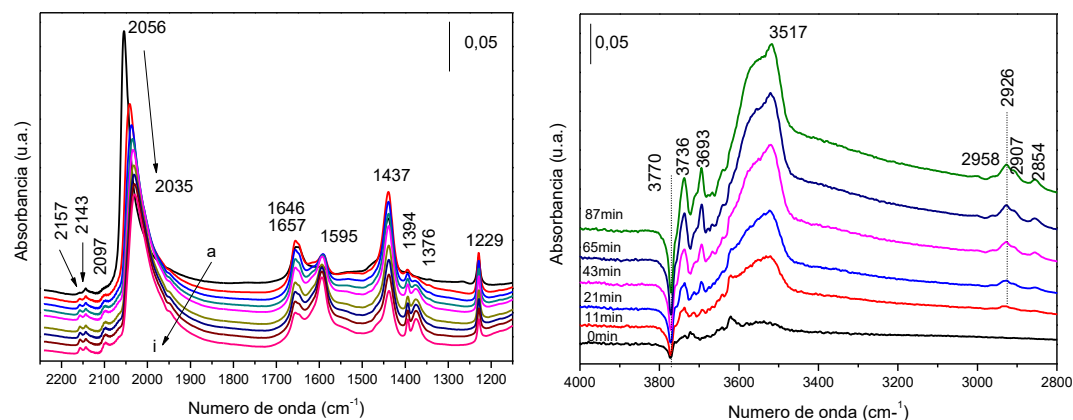


Figura 3.30. Evolución de los espectros de adsorción de una mezcla equimolecular $\text{CO}+\text{H}_2$ a 150°C sobre un catalizador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. A) Región $2250\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ y B) $4000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$.

Un estudio más minucioso nos permite observar que mientras que las bandas correspondientes a los bicarbonatos aparecen inmediatamente, las bandas de los formiatos requieren algunos minutos más. Se ha representado la evolución de las bandas características de ambas especies (figura 3.31).

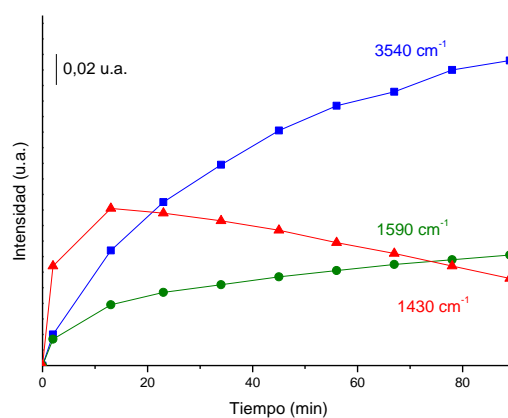


Figura 3.31. Evolución de las bandas a 1430 cm^{-1} (U_{COO} simétrica de B1), 1590 cm^{-1} ($\text{U}_{\text{O-C-O}}$ asimétrica de formiatos) y 3540 cm^{-1} ($\text{U}_{\text{O-H}}$).

En la figura 3.32 se muestra la evolución del CO y CO₂ en la fase gas. Por un lado observamos la evolución del área de la banda de CO gas (negro), que inicialmente es muy alta y disminuye gradualmente con el tiempo. Si observamos la gráfica 3.27 del experimento anterior, vemos que en ese caso la concentración de CO era constante durante todo el tiempo de análisis. En este caso se requieren unos 45 min para que el CO alcance un nivel estable, lo que apunta nuevamente a la repulsión entre las especies H y CO adsorbidas [45]. En cambio, si observamos la evolución del área de CO₂ (rojo) vemos que crece al inicio y en apenas 8 min alcanza un valor que se mantiene constante en el tiempo; en el experimento anterior necesitó 60 min para estabilizarse. Esto significaría que o deja de producirse CO₂ (reacción de Boudouard) o que el que se produce es equivalente al que se consume (formación de bicarbonatos). En la gráfica 3.31 se observa que la señal de B1 empieza a caer a partir de los 10-12 minutos, por lo que parece que efectivamente deja de producirse dióxido de carbono. Además, el hecho de que el CO₂ se estabilice en tan poco tiempo en comparación con el CO nos indica que además de la reacción de Boudouard, otro/s proceso/s están implicados en el consumo de CO.

La inhibición de la reacción de Boudouard debe de estar de alguna manera relacionada con la presencia de hidrógeno. Al principio del capítulo dedujimos que para que la oxidación del CO a CO₂ tenga lugar es necesaria la presencia del metal. Por lo que es posible que esos sitios energéticamente más favorables para la adsorción del H₂ sea donde se lleve a cabo la citada reacción de oxidación.

Una vez alcanzada la estabilidad de ambos gases, la relación CO/CO₂ es 2,8 u.a. (área CO= 2,6 u.a. y área CO₂= 0,9 u.a.), lo cual indica una menor producción de CO₂ cuando CO e H₂ se introducen simultáneamente en la celda, que puede ser relacionado con una menor producción de especies "C", por lo que el mecanismo del carburo está desfavorecido en presencia de hidrógeno.

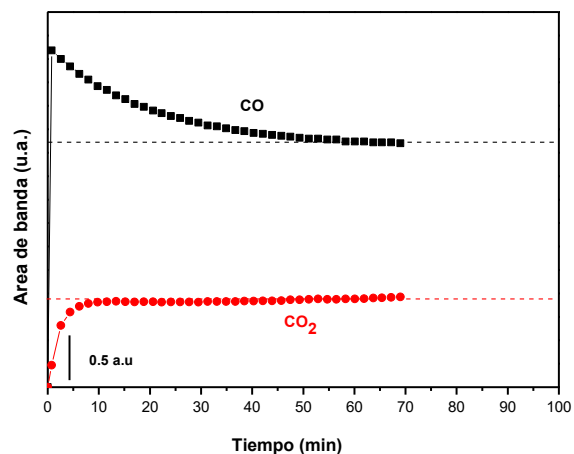


Figura 3.32. Representación de la variación del área de banda a 2143 cm^{-1} para CO gas (negro) y de banda a 2350 cm^{-1} para CO₂ gas (rojo) respecto al tiempo tras la coadsorción CO+H₂ a 150°C.

3.5. EFECTO DE LA PRESENCIA DE AGUA

El agua es un producto en la síntesis de hidrocarburos por FT, por lo tanto parece obvio determinar su influencia en el medio durante el proceso de síntesis. Mientras que en los experimentos recogidos en el apartado 3.1. se determinó la influencia del grado de hidratación del soporte, en el presente apartado se intentará determinar la influencia que tiene la adición del agua a la mezcla de reacción. Se pretende con estos experimentos establecer si el papel del agua es puramente difusional como indican algunos autores [11,48,49] o si por el contrario, interviene en el mecanismo de la síntesis de Fischer-Tropsch [10,11].

Igual que en los casos anteriores, los catalizadores han sido activados previamente en atmósfera de hidrógeno, a 400°C durante 2h.

En primer lugar se determinará cómo afecta la influencia de pequeñas cantidades de agua a la propia adsorción del CO y del H₂, adicionando una mezcla equimolecular H₂ + CO +

H₂O a 150°C. Estos resultados serán comparados con los obtenidos en los apartados precedentes en ausencia de agua. Mientras que en un segundo estudio se han adicionado cantidades sucesivas de agua a temperatura ambiente sobre el catalizador, hasta saturación de la superficie, y a continuación se introdujo una determinada cantidad de CO en la celda, para ver cómo repercute el agua adsorbida en la superficie en la propia adsorción del monóxido de carbono, a temperatura ambiente. A continuación se mostrará el efecto que tiene un aumento gradual de la temperatura de la celda catalítica sobre las especies adsorbidas y en fase gas.

3.5.1 Efecto de la presencia de agua en baja concentración

Este ensayo consistió en la adsorción de una mezcla equimolecular de CO, H₂ y H₂O, para observar el efecto de la incorporación de esta última en pequeñas cantidades. Al igual que en las experiencias anteriores de adsorción de CO y CO+H₂ (apartados 3.4.1 y 3.4.2) observamos la formación de una banda aguda e intensa a 2054 cm⁻¹ que con el tiempo disminuye en intensidad y frecuencia hasta llegar a 2032 cm⁻¹ (figura 3.33), efecto atribuido anteriormente a la presencia de hidrógeno. Parece que el hidrógeno al adsorberse reduce la cantidad de carbonilos (bien porque desorbe moléculas de CO o bien porque favorece su disociación) y esto hace que el acoplamiento dipolar entre ellos se reduzca, provocando el desplazamiento hacia el rojo en la frecuencia de adsorción. La primera diferencia que observamos en este caso es la ausencia de esas pequeñas bandas a alta frecuencia que sí aparecían en los experimentos de los puntos 3.6.1 y 3.6.2, lo que indica la ausencia de rutenio oxidado. Su ausencia aquí ha de estar relacionada con la presencia de agua. Muy probablemente las especies O* participen en otros procesos y esto hace que no permanezcan en la superficie, afectando a la densidad electrónica del metal. Además, si observamos la región de los espectros por debajo de 1800 cm⁻¹ vemos que el perfil es diferente a los apartados anteriores. Igualmente se distingue la formación de formiatos (1592, 1393 y 1372 cm⁻¹) y bicarbonatos (1470 y 1227 cm⁻¹), pero las intensidades de estas bandas son mucho menores en presencia de agua, lo que pone de manifiesto que su formación no está tan

favorecida como en los casos anteriores. Probablemente el motivo sea porque el agua se adsorbe sobre las vacantes en las que la molécula de dióxido de carbono ha de adsorberse para que se formen los mismos. Por lo tanto parece lógico pensar que la presencia de determinadas cantidades de agua favorece la formación de carbonilos lineales de rutenio, frente a la formación de otras especies secundarias como formiatos y bicarbonatos o incluso carbonilos sobre rutenio oxidado.

Al igual que en los dos experimentos anteriores, se distinguen bandas en la región por debajo de 3000 cm^{-1} indicativas de la formación de enlaces C-H alifáticas (2960 , 2926 y 2856 cm^{-1}).

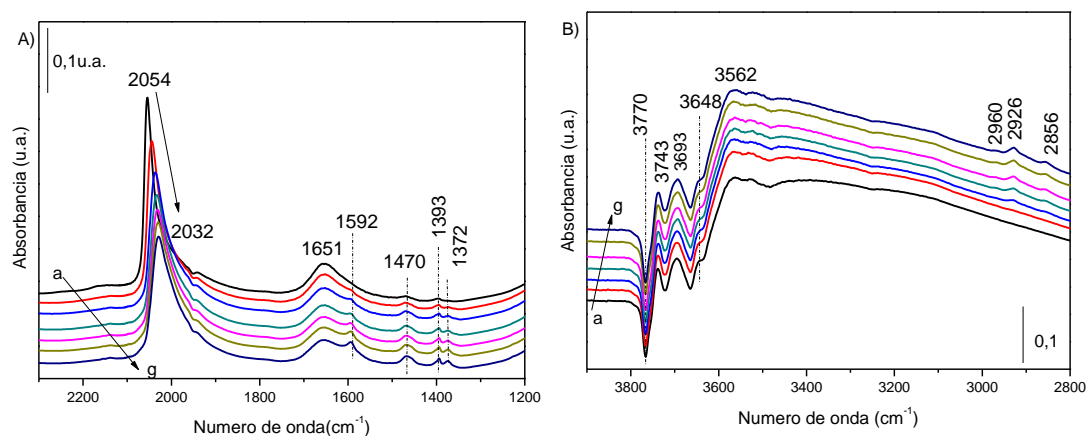


Figura 3.33. Evolución de las especies superficiales tras la adición de una mezcla equimolecular de $\text{CO}+\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ a 150°C . Los espectros de a) a g) se corresponden con intervalos de tiempo comprendidos entre 0 y 130 min respectivamente.

En el análisis de la fase gas (figura 3.34) se muestra la evolución del área de CO gas, la cual disminuye progresivamente al principio hasta que se estabiliza tras 35 min. Si comparamos con el experimento de coadsorción $\text{CO}+\text{H}_2$ vemos que en este caso se alcanza antes la estabilización, lo que podría indicar que el agua de alguna manera inhibe el efecto atribuido anteriormente al hidrógeno, es decir, que en presencia de agua el hidrógeno no tiene la capacidad de ralentizar la adsorción del CO . Por otro lado, la concentración de CO_2 se

estabiliza rápidamente tras 5 minutos, permanece estable durante unos 30 min, y comienza a crecer progresivamente. Durante el tiempo que la señal de CO₂ es estable la relación CO/CO₂ es 2,8 u.a. (área CO= 2,5 u.a. y área CO₂= 0,9 u.a.), al igual que en la coadsorción CO+H₂, lo que sugiere que el número de sitios disponibles para la reacción de Boudouard es similar. Pero el hecho de que posteriormente la señal de CO₂ comience a crecer con el tiempo (sin modificación de la banda de CO) nos muestra que un nuevo proceso está ocurriendo (ausente en las experiencias anteriores). La única fuente de la que puede proceder este “nuevo” dióxido de carbono es del carbono adsorbido en la superficie como consecuencia de la propia disociación del CO; por lo tanto, parece que el agua de alguna manera provoca una gasificación de los restos carbonáceos.

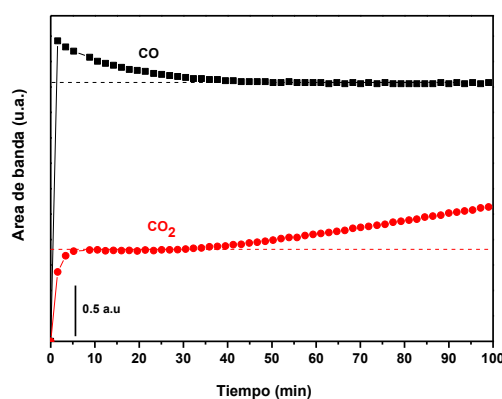


Figura 3.34. Representación de la variación del área de banda a 2143cm⁻¹ para CO gas (negro) y a 2350cm⁻¹ para CO₂ gas (rojo) respecto al tiempo tras la coadsorción CO+H₂+H₂O a 150°C.

3.5.2 Comparación de los experimentos

En los apartados 3.4.1, 3.4.2, 3.4.3 y 3.5.1 se han descrito e identificado las distintas especies obtenidas en los experimentos realizados a 150°C tras la adsorción de CO (apartado 3.4.1), posterior adición de H₂ (apartado 3.4.2), adsorción de una mezcla equimolecular CO+H₂ (apartado 3.4.3) y adsorción de una mezcla equimolecular CO+H₂+H₂O (apartado

3.5.1). Similares bandas se han obtenido en estos experimentos, correspondientes básicamente a la adsorción lineal de CO sobre partículas de Ru⁰ y la identificación de especies secundarias (bicarbonatos y formiatos). Llegados a este punto, la realización de un estudio semicuantitativo nos permitirá extraer más información al respecto.

En todos los experimentos descritos se obtiene una banda en torno a 2050-2030 cm⁻¹ debida a la adsorción lineal de monóxido de carbono sobre rutenio. Se ha visto como la frecuencia e intensidad de dicha banda está influenciada por la presencia de hidrógeno en la celda. Por ello, se ha medido el área entre 2150-1900 cm⁻¹ en los tres experimentos, y su variación con el tiempo, ver figura 3.35. En primer lugar podemos concluir que efectivamente la presencia de H₂ y H₂O disminuye la capacidad de adsorción total de CO. Cuando se introduce sólo monóxido de carbono (apartado 3.4.1) y se deja actuar durante 120 min (representación roja) es cuando se alcanza la máxima región de carbonilos en superficie; pero la posterior presencia de hidrógeno (apartado 3.4.2) hace disminuir la concentración de estas especies en torno a un 9% en los siguientes 60 min. Como ya se ha comentado anteriormente, el hidrógeno tiene la capacidad de desplazar las moléculas de CO adsorbidas en determinados sitios [45], provocando su desorción. Cuando se introducen ambos gases a la vez en la celda (apartado 3.4.3, gráfico negro) la capacidad de adsorción inicial es un 68% inferior a la adsorción inicial en ausencia de hidrógeno, y disminuye progresivamente con el tiempo (parece que la adsorción del CO es inmediata, mientras que la velocidad de adsorción del H₂ es mucho más lenta). Mientras que la incorporación de agua a la mezcla gaseosa de reacción (coadsorción de CO+H₂+H₂O) tan sólo disminuye la concentración inicial de carbonilos en un 12%, respecto a la adsorción de CO en ausencia de hidrógeno (gráfico azul), que con el tiempo disminuye progresivamente. Si comparamos el área inicial de la coadsorción CO+H₂ en ausencia (negro) y presencia (azul) de agua vemos que hay aproximadamente 2,5 unidades de área de diferencia entre ambos, hecho que ha de ser atribuido a la presencia de agua. Parece que de alguna forma el agua inhibe o retarda el efecto del hidrógeno, y esto hace que la adsorción inicial sea cercana a la adsorción en ausencia de H₂ (rojo).

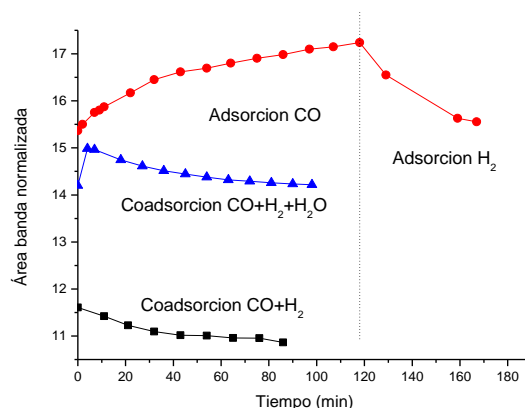


Figura 3.35. Representación del área de banda ($2150\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$) de carbonilo lineal sobre partículas de rutenio, normalizado respecto a la masa de pastilla, frente al tiempo. Adsorción de CO sobre $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 150°C durante 130min, posterior introducción de H_2 en la celda (rojo); Adsorción de una mezcla equimolecular $\text{CO}+\text{H}_2$ a 150°C (negro); adsorción de una mezcla equimolecular $\text{CO}+\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ a 150°C (azul).

Por otro lado, hemos visto que en presencia de hidrógeno, en todos los casos aparecían bandas en la región de tensión C-H, como consecuencia de la hidrogenación del carbono superficial originado. Bandas sobre 2926 y 2857 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del grupo CH_2 , y una tercera banda a 2959 cm^{-1} asignada al grupo metilo [46]. Las frecuencias de dichas bandas son coincidentes en los tres experimentos, como puede verse en la figura 3.36.A, pero cuantitativamente sí encontramos diferencias. En la figura 3.36.B se ha representado la variación de la altura de la banda a 2926 cm^{-1} con el tiempo de experimento. En la experiencia en la que se introdujo el H_2 tras la previa adsorción de CO durante 130min (en rojo) la pendiente de crecimiento es mayor que en los otros casos. Si comparamos las figuras 3.29, 3.32 y 3.34, es en este experimento donde se produjo una mayor concentración de CO_2 , equivalente a la cantidad de carbono superficial producido por la reacción de Boudouar. Por otro lado, el hecho de que en este caso las bandas C-H se formen más rápido (mayor pendiente) es porque tras 130 min se ha dejado actuar más tiempo para que el monóxido de carbono se adsorba y se disocie y la reacción de Boudouard se produzca.

La presencia de agua inhibe de alguna forma la hidrogenación de esos restos de carbono superficial. Como se ha comentado anteriormente, parecer ser que el agua gasifica esos restos carbonáceos (por ello aumentaba la concentración de CO_2 en la fase gas) y por tanto, la cantidad de restos hidrogenados es menor que cuando el agua está ausente. También parece apoyar esta hipótesis el hecho de que en presencia de agua la cantidad de especies secundarias (bicarbonatos y formiatos) sea bastante inferior, parece que el agua tiene un “efecto limpiador” a través de la gasificación de los restos carbonáceos, hecho que ya ha sido propuesto anteriormente [10].

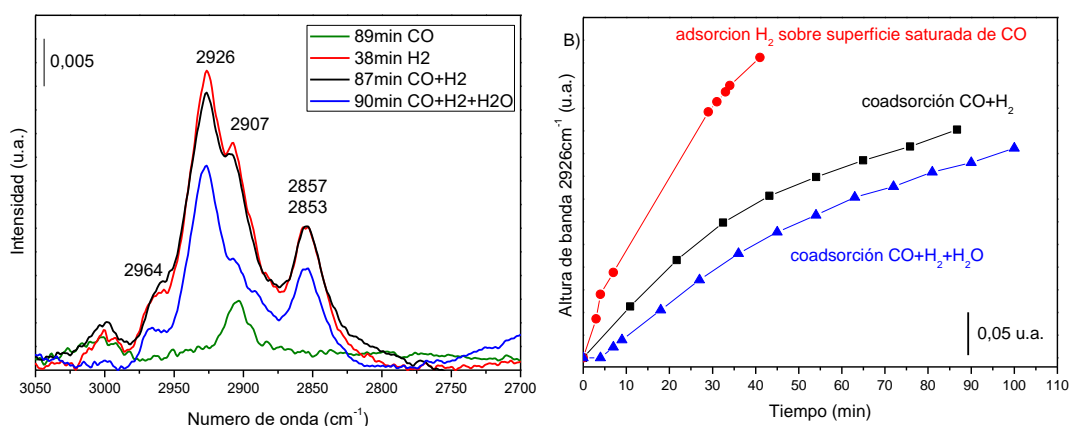


Figura 3.36. A) Región espectral comprendida entre $3050\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ que recoge la zona de vibración de tensión C-H alifática para todos los experimentos: adsorción de CO durante 130min (verde), posterior adición de H_2 a la celda (rojo), adsorción de una mezcla equimolecular $\text{CO}+\text{H}_2$ (negro) y de una mezcla $\text{CO}+\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ (azul). B) Representación de la altura de la banda normalizada a 2926 cm^{-1} frente al tiempo de experimento.

3.5.3 Efecto de la presencia de agua en altas concentraciones

Uno de los papeles atribuidos al agua, según la bibliografía, en el proceso de Fischer-Tropsch es su influencia en la difusión de los reactivos hacia el interior de los poros. Con el

objetivo de demostrar si efectivamente esto ocurre, se diseñó este último ensayo. Inicialmente se sometió al catalizador a un proceso de activación, equivalente a los anteriores, para asegurar la completa reducción de las partículas de rutenio. Transcurrido el tiempo de activación se evacúa la celda y se baja la temperatura hasta temperatura ambiente. A continuación, se van introduciendo pequeñas dosis de vapor de agua en la celda, tomando espectros para ver la evolución de la superficie. El crecimiento de numerosas bandas en la región por encima de 3200 cm^{-1} nos muestra la formación de diversas vibraciones de tensión O-H como consecuencia (no mostrado); junto con el desarrollo de una banda a 1640 cm^{-1} debida a la vibración de flexión O-H de dicha molécula. En la figura 3.37 se muestra la evolución de la altura de dicha banda respecto a la presión parcial de agua introducida en la celda, originándose una isoterma para la adsorción de agua sobre nuestro catalizador.

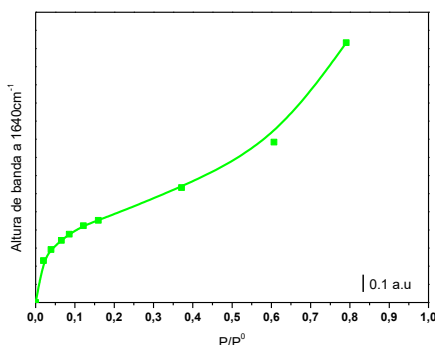


Figura 3.37. Isotherma de adsorción de agua sobre un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ a temperatura ambiente.

La adición de sucesivas dosis de agua termina saturando la superficie del catalizador, lo que provoca la condensación de las moléculas de agua en el interior de los poros. Se introdujo entonces una determinada cantidad de CO (10 torr, 0.9 μmoles) en la celda. En la figura 3.38 se muestran algunos espectros de la superficie durante la primera hora (espectros en negro) en estas condiciones (presencia de CO a temperatura ambiente). La ausencia de bandas en la región de carbonilos nos indica que las moléculas de monóxido de carbono no llegan a interactuar con la misma, el CO no tiene acceso a los sitios metálicos. Esto es

debido a que el agua está obstruyendo los poros, impidiendo la adsorción del CO sobre los sitios activos. Un aumento progresivo de la temperatura hasta alcanzar los 250°C (tomando espectros a distintos valores), nos permite observar como la banda de flexión O-H disminuye progresivamente, hasta que sobre 190°C ha desaparecido casi completamente. Conforme el agua se va desorbiendo de la superficie catalítica podemos intuir la aparición de dos pequeñas bandas en torno a 1576 y 1458 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de carbonatos [13], consecuencia de la interacción del monóxido de carbono con los hidroxilos de la superficie. Pero sigue sin observarse la aparición de bandas en la región de carbonilos, a pesar de que prácticamente todo el agua se encuentre en la fase gas. Es necesario eliminar el agua por evacuación de la celda e introducir una segunda presión de CO (23 torr en equilibrio) para que aparezca una débil banda a 2013 cm^{-1} . A la vista de estas observaciones podemos concluir que la adsorción de CO no está favorecida en presencia de grandes cantidades de agua, incluso cuando ésta se encuentra en fase vapor. Esto parece apoyar la idea de algunos autores [48,49] de que el papel del agua está relacionado con la difusión de los reactivos gaseosos (CO e H_2) hacia el interior de los poros donde tiene lugar propiamente el proceso de FT; de manera que si la concentración de agua es bastante alta para obstruir los poros impedirá que tenga lugar la reacción.

La frecuencia de vibración característica para los carbonilos lineales sobre rutenio suele estar comprendida entre 2060-2030 cm^{-1} según la bibliografía [4,9,21]. La baja frecuencia (2013 cm^{-1}) de la banda aparecida en este caso, ya ha sido observada en anteriores estudios y se ha atribuido, de acuerdo a Hadjiivanov y col.[32], a la formación de carbonilos sobre sitios de rutenio fuertemente influenciados por la presencia de carbono adsorbido en la superficie.

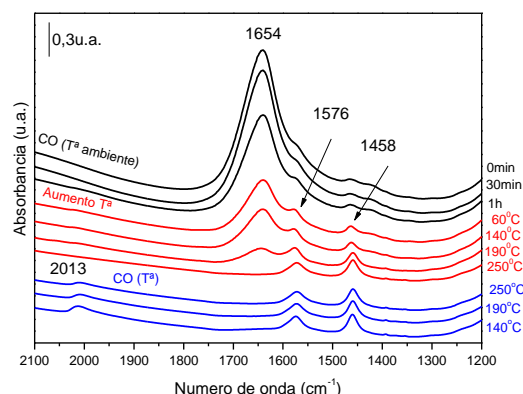


Figura 3.38. Evolución de la región entre 2200-1100 cm^{-1} durante el experimento. Espectros a temperatura ambiente después de saturar con agua e introducir CO (negro); evolución de los espectros al aumentar la temperatura (rojo); tras aplicar vacío en la celda e introducir una nueva presión de CO (rojo).

Llegados a este punto resulta interesante estudiar la evolución de las especies en la fase gas, y para ello se ha medido el área correspondiente a las bandas de CO (2280-2144 cm^{-1}) y de CO_2 (2414-2265 cm^{-1}) durante todo el proceso descrito anteriormente, y se ha representado su evolución frente al tiempo en la figura 3.40. La concentración de CO aumenta progresivamente en el tiempo hasta permanecer constante después de 1h de introducir el CO en la celda, mientras que la señal de CO_2 es prácticamente nula. El hecho de que la banda del monóxido de carbono gas aumente en el tiempo (izquierda de la figura 3.40) nos indica que no se detecta todo el CO introducido desde el primer instante, es decir, ya en fase gas el agua repercute negativamente en la difusión del CO en el interior de la celda, y se requiere un cierto tiempo para que éste se distribuya homogéneamente por todo el volumen. Por otro lado, al aumentar la temperatura se observa un aumento gradual de la banda de CO_2 , a la vez que la señal de CO cae. Ya hemos visto anteriormente la producción de dióxido de carbono a partir de la reacción de Boudouard, incluso a temperatura ambiente. El hecho de que la proporción en que crece la banda de CO_2 (g) sea mayor que la proporción en que disminuye la banda de CO (g) es simplemente debida a la diferencia en los coeficientes de extinción molar de ambos gases. Ambas señales caen a cero cuando se aplica vacío en la celda, y crecen bruscamente tras meter una nueva presión de CO a 250°C.

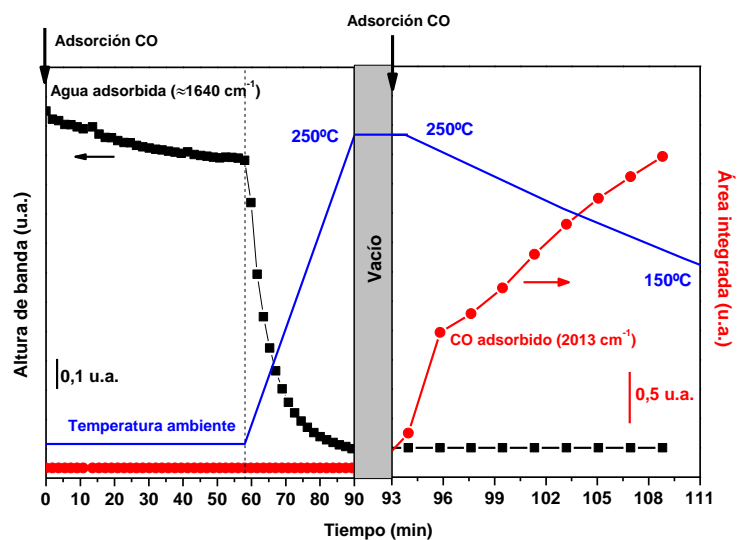


Figura 3.39. Variación de la banda a 1640 cm^{-1} (δ_{OH}) y de la región de carbonilos en el tiempo durante todo el experimento descrito.

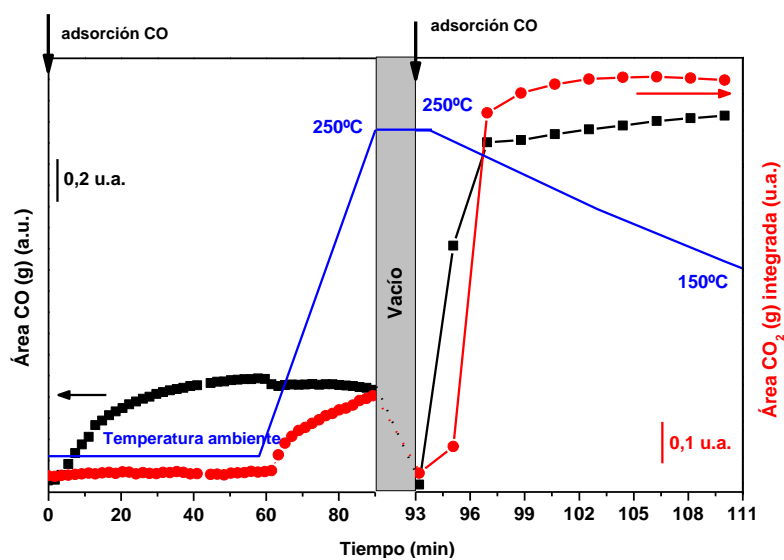


Figura 3.40. Evolución de las bandas de CO gas (2143 cm^{-1} , negro) y CO₂ gas (2350 cm^{-1} , rojo) durante todo el experimento.

Una vez que parece quedar claro que el agua desempeña un papel difusional en Fischer-Tropsch, será objeto de estudio la influencia del tamaño de poro que presenta el soporte. En el capítulo 4 de resultados se recoge un estudio llevado a cabo sobre catalizadores con alúminas con distintas propiedades (superficie, tamaño y volumen de poro) donde se pone de manifiesto cómo contribuyen dichos parámetros.

3.6. CONCLUSIONES GENERALES DEL CAPÍTULO

A la vista de todos los experimentos recogidos en este 3º capítulo podemos extraer las siguientes conclusiones generales:

- La densité des hydroxyles dans la surface d'un catalyseur, ainsi que son nature (environnement chimique, coordination de le/les atomes de aluminium auxquels il est attaché), a une forte dépendance du procédé d'activation réalisé (température, temps et vitesse du refroidissement), et on va se manifester dans la nature et concentration des espèces formées sur la surface après la procédure de adsorption. Une des principales différences se trouve dans la quantité d'eau adsorbée dans la surface (caractérisé par la région des hydroxyles associés et par la bande à 1650 cm^{-1} attribué à la vibration de la flexion O-H). Et aussi, il est très significatif l'absence d'un hydroxyle type I à 3770 cm^{-1} sur la surface humide, lié aux vacantes, qu'il est observé quand le degré de déshydroxylation est plus élevé.
- L'adsorption du CO à température ambiante produit fondamentalement gem-dicarbonyls (bandes caractéristiques à 2130 y 2070 cm^{-1}), mais, ils ne sont pas produits si la température est plus haut. La concentration de ces espèces dépend aussi du degré d'hydratation du catalyseur, de sorte que, à un degré supérieur de déshydroxylation de la surface (surface sèche) on produit gem-dicarbonyls presque exclusivement. La formation de ces espèces a associé la rupture des particules métalliques, en augmentant la proportion des sites "steps", où a lieu la dissociation directe du monoxyde de carbone.

- La consommation des hydroxyles type I_b (fréquence caractéristique sur 3790 cm⁻¹) est associée avec la formation des gem-dicarbonyls.
- L'adsorption du CO à température ambiante produit aussi la formation des carbonyles linéal sur ruthénium métallique (fréquence caractéristique entre 2060-2020 cm⁻¹), et la concentration de ces espèces est aussi dépendante de la densité des groupes OH dans la surface.
- L'oxydation du CO à CO₂ (par réaction de Boudouard) est démontré, aussi à température ambiante. La présence du ruthénium est nécessaire pour qu'il se produise. La cité réaction est plus ou moins favorisée par la température.
- La production du CO₂ *in situ* a été associée à la formation des bicarbonates à température ambiante. Pour sa production sont nécessaire des vacantes, qui sont produits pendant l'activation. Mais aussi le type de bicarbonates qui sont produits est influencé par le degré d'hydratation du support. Les bicarbonates B2 sont produits seulement sur la surface sèche, où on peut apprécier des OH à 3774 cm⁻¹ (typo I_a). La disparition des OH type II_a (3730 cm⁻¹) sont liés avec la formation des bicarbonates B1.
- La dissociation du CO a été démontré (mécanisme de carbure), même à température ambiante, en donnant lieu à C* et O*, lesquels sont impliqués dans autres réactions comme la production de CH₄ et H₂O, lorsque l'hydrogène est ajouté. Pendant que la formation d'eau a lieu même à température ambiante, pour la formation du méthane sont requis au moins 100°C.
- Dans quelques situations, l'observation des bandes à plus haute fréquences est observé (2180 cm⁻¹), attribué à l'adsorption du CO sur particules métalliques avec une densité positive (Ru^{+δ}). L'existence de ruthénium oxydé (malgré le traitement de réduction antérieur) a été expliqué avec la dissociation du CO (même à température ambiante) ; les espèces O* dans la surface ont la capacité pour oxyder (au moins partiellement) quelques sites du ruthénium.

- L'adsorption du CO à 150°C implique un changement des espèces formées dans la surface. La formation des gem-dicarbonyls n'est pas favorisée si on monte la température, obtenant presque exclusivement des carbonyles linéaires sur Ru (0).
- L'adsorption de monoxyde de carbone sur température a des répercussions aussi dans la nature des espèces secondaires produites. On observe des formiates (2902, 1590, 1393, 1374 cm^{-1}), qui ne sont pas produits à température ambiante. Il semble que l'interaction entre le CO et les OH requise, pour sa formation, une augmentation de la température.
- La présence de bicarbonates B2 n'est pas favorisée si on monte la température, parce qu'ils sont produits, mais avec le temps sa concentration est diminuée.
- La présence d'hydrogène réduit l'adsorption de CO sur notre catalyseur à température ambiante, il est lié avec une compétition entre CO et H₂ pour les sites d'adsorption sur la surface. Il semble qu'il y a des sites plus favorables pour l'adsorption du H₂ que de CO. Comme conséquence de la réduction du nombre des molécules de CO dans la surface, on observe une diminution de la fréquence associée à $\nu_{\text{C-O}}$.
- Si on introduit le hydrogène avant du CO, il provoque une modification de la surface, et comme conséquence, quand on monte à 150°C on observe une plus grande concentration des carbonyles, des formiates, d'eau, de méthane et de CO₂.
- La relation H₂/CO nourri au système a des répercussions dans la nature des carbonyles et dans les espèces secondaires, aussi sur leurs concentrations. On a vu que si R=3 (environnement très réduit) on ne détecte pas la présence du ruthénium avec densité de charge positive (Ru⁺⁵), ni des formiates, pendant que la formation du CH₄ augmente énormément.
- La forme dans laquelle le CO est adsorbé sur la surface, son concentration, et l'identité des espèces secondaires est influencée par la température. Aussi la formation du méthane, qui monte considérablement si on monte la température jusqu'à 250°C.

- À la fois, l'incorporation d'hydrogène et d'eau réduisent la quantité des carbonyles sur la surface.
- L'existence de petites quantités d'eau a influence sur la nature des espèces formées: absence des carbonyles sur $\text{Ru}^{+\delta}$ et moins de formation des bicarbonates et formiates. En plus, il semble que la présence d'eau produit la gazéification des déchets de carbone sur la surface (monte la concentration du CO_2 , qui aura un impact positive sur la disponibilité des sites d'adsorption.
- D'un autre côté, l'incorporation de grandes quantités d'eau produit la saturation de la surface. Ceci empêche l'adsorption des molécules de CO à température ambiante. Si on monte la température, on provoque la désorption des molécules d'eau de la surface, mais ce ne favorise pas l'adsorption du CO. L'eau vapeur empêche aussi la diffusion du CO jusqu'à les sites actifs pour leur adsorption. Il est conclu que des pressions d'eau très élevés sont contre-productives pour l'adsorption du CO et dissociation postérieur.

3.7. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 3

- [1] J.C. Lavalley, Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules, *Catal. Today*. 27 (1996) 377–401. doi:10.1016/0920-5861(95)00161-1.
- [2] P. Bazin, O. Saur, J.C. Lavalley, M. Daturi, G. Blanchard, FT-IR study of CO adsorption on Pt/CeO₂ : characterisation and structural rearrangement of small Pt particles, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 7 (2005) 187–194.
- [3] T.H. Ballinger, J.T. Yates, IR Spectroscopic Detection of Lewis Acid Sites on Al₂O₃ Using Adsorbed CO. Correlation with Al-OH Group Removal, *Langmuir*. (1997) 3041–3045.
- [4] R. a. Dalla Betta, Carbon monoxide adsorption on supported ruthenium, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 2519–2525. doi:10.1021/j100590a015.
- [5] S.Y. Chin, C.T. Williams, M.D. Amiridis, FTIR studies of CO adsorption on Al₂O₃- and SiO₂-supported Ru catalysts., *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 871–82. doi:10.1021/jp053908q.
- [6] K. Bechoux, O. Marie, M. Daturi, G. Delahay, C. Petitto, S. Rousseau, et al., Infrared evidence of room temperature dissociative adsorption of carbon monoxide over Ag/Al₂O₃, *Catal. Today*. 197 (2012) 155–161. doi:10.1016/j.cattod.2012.07.033.

- [7] F. Solymosi, J. Rasko, An Infrared Study of the Influence of CO Adsorption on the Topology of Supported Ruthenium, *J. Catal.* 15 (1989) 107–119.
- [8] P. Basu, D. Panayotov, J.T. Yates, Spectroscopic Evidence for the Involvement, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3133–3136.
- [9] M.F. Brown, R.D. Gonzalez, An Infrared Study of the Adsorption of Carbon Monoxide on the Reduced and Oxidized Forms, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 1731–1735.
- [10] M. Claeys, E. Van Steen, On the effect of water during Fischer – Tropsch synthesis with a ruthenium catalyst, *Catal. Today.* 71 (2002) 419–427.
- [11] A.K. Dalai, T.K. Das, K. V. Chaudhari, G. Jacobs, B.H. Davis, Fischer–Tropsch synthesis: Water effects on Co supported on narrow and wide-pore silica, *Appl. Catal. A Gen.* 289 (2005) 135–142. doi:10.1016/j.apcata.2005.04.045.
- [12] C. Morterra, G. Magnacca, A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species, *Catal. Today.* 27 (1996) 497–532. doi:10.1016/0920-5861(95)00163-8.
- [13] R.A. Dalla-betta, M. Shelef, Heterogeneous Methanation : In Situ Infrared Spectroscopic, *J. Catal.* 48 (1977) 111–119.
- [14] E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, Fischer-Tropsch Synthesis on Cobalt and Ruthenium . Metal Dispersion and Support Effects on Reaction Rate and Selectivity, *J. Catal.* 137 (1992) 212–224.
- [15] T. Onfroy, W.-C. Li, F. Schuth, H. Knozinger, surface chemistry of carbon-templated mesoporous aluminas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 3671–3679. doi:10.1039/b905768d.
- [16] A.A. Tsyganenko, P.P. Mardilovich, Structure of alumina surfaces, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 4843. doi:10.1039/ft9969204843.
- [17] A.A. Tsyganenko, K.S. Mirnov, A.M. Rzhetskij, P.P. Mardilovich, INFRARED SPECTROSCOPI EVIDENCE FOR THE STRUCTURAL OH GROUPS OF SPINEL ALUMINA MODIFICATIONS, *Mater. Chem. Phys.* 26 (1990) 35–46.
- [18] C. Morterra, C. Emanuel, G. Cerrato, G. Magnacca, Infrared study of some surface properties of boehmite (?-AlO₂H), *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 339. doi:10.1039/ft9928800339.
- [19] C. Morterra, A. Zecchina, S. Coluccia, I.r.Spectroscopic Study of CO₂ Adsorption onto n-Al₂O₃, *J.Chem.soc. Faraday Trans.oc. Faraday Trans.* (1977) 1544–1560.
- [20] A.M. Turek, I.E. Wachs, E. DeCanio, Acidic properties of alumina-supported metal oxide catalysts: an infrared spectroscopy study, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5000–5007. doi:10.1021/j100191a050.
- [21] A. a. Davydov, A.T. Bell, An Infrared Study of NO and CO Adsorption on a Silica-Supported Ru Catalyst, *J. Catal.* 49 (1977) 332–344.
- [22] K. Föttinger, R. Schlögl, G. Rupprechter, The mechanism of carbonate formation on Pd-Al₂O₃ catalysts., *Chem. Commun. (Camb).* 3 (2008) 320–322. doi:10.1039/b713161e.
- [23] S. Tada, R. Kikuchi, Mechanistic Study and Catalyst Development for Selective Carbon Monoxide Methanation, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 3061–3070. doi:10.1039/C5CY00150A.

- [24] G.G. Low, a T. Bell, Studies of CO desorption and reaction with H₂ on alumina supported Ru, *J. Catal.* 57 (1979) 397–405.
- [25] E. Guglielminotti, E. Giamello, F. Pinna, G. Strukul, S. Martinengo, L. Zanderighi, elementary steps in CO hydrogenation on Rh catalysts supported on ZrO₂ and Mo/ZrO₂, *J. Catal.* 146 (1994) 422–436.
- [26] S.Z. Todorova, G.B. Kadinov, Infrared spectroscopy study of adsorption and coadsorption of carbon monoxide and hydrogen on Ru/Al₂O₃, *Res. Chem. Intermed.* 28 (2002) 291–301. doi:10.1163/15685670260188601.
- [27] M. Marwood, R. Doepper, A. Renken, In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of CO₂, *Appl. Catal. A Gen.* 151 (1997) 223–246. doi:10.1016/S0926-860X(96)00267-0.
- [28] N.W. Cant, A.T. Bell, Studies of carbon monoxide hydrogenation over ruthenium using transient response techniques, *J. Catal.* 73 (1982) 257–271. doi:10.1016/0021-9517(82)90099-9.
- [29] G. Yokomizo, C. Louis, A.T. Bell, Thermal desorption and disproportionation of CO adsorbed on Ru/SiO₂, *J. Catal.* 120 (1989) 15–21. doi:10.1016/0021-9517(89)90246-7.
- [30] J. SCHWANK, An infrared study of CO adsorption on magnesia-supported ruthenium, gold, and bimetallic ruthenium-gold clusters, *J. Catal.* 61 (1980) 19–28. doi:10.1016/0021-9517(80)90335-8.
- [31] J. Baltrusaitis, J.H. Jensen, V.H. Grassian, FTIR spectroscopy combined with isotope labeling and quantum chemical calculations to investigate adsorbed bicarbonate formation following reaction of carbon dioxide with surface hydroxyl groups on Fe₂O₃ and Al₂O₃, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 12005–12016. doi:10.1021/jp057437j.
- [32] K. Hadjiivanov, J.C. Lavalley, J. Lamotte, F. Mauge, J. Saint-Just, M. Che, FTIR study of CO interaction with Ru/TiO₂ catalysts, *J. Catal.* 176 (1998) 415–425.
- [33] G.H. Yokomizo, C. Louis, T. Bell, R.I. Masel, An infrared study of CO adsorption on reduced and oxidized Ru/SiO₂, *J. Catal.* 120 (1989) 1–14. doi:10.1016/0039-6028(88)90496-7.
- [34] F. Fischer, H. Tropsch, No Title, *Brennstoff-Chemie.* 7 (1926) 97.
- [35] J.K. Wilmschurst, H.J. Bernstein, The infrared spectra of CH₄, CH₃D, CH₂D₂, CD₃H and CD₄, *Can. J. Os Chem.* 35 (1957) 226,235.
- [36] S. Shetty, R. a. van Santen, CO dissociation on Ru and Co surfaces: The initial step in the Fischer–Tropsch synthesis, *Catal. Today.* 171 (2011) 168–173. doi:10.1016/j.cattod.2011.04.006.
- [37] I. a. W. Filot, R. a. van Santen, E.J.M. Hensen, The Optimally Performing Fischer-Tropsch Catalyst, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 12746–12750. doi:10.1002/anie.201406521.
- [38] Y. Kobori, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, H₂?D₂ kinetic isotope effect in CO hydrogenation over Ru/SiO₂, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1981) 92. doi:10.1039/c39810000092.
- [39] E. Ivanovas, M. Mihaylov, H. a. Aleksandrov, M. Daturi, F. Thibault-Starzyk, G.N. Vayssilov, et al., Unusual carbonyl-nitrosyl complexes of Rh²⁺ in Rh-ZSM-5: A combined FTIR spectroscopy and computational study, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 10412–10418. doi:10.1021/jp067531f.
- [40] R.D. Betta, A. Piken, M. Shelef, Heterogeneous methanation: Steady-state rate of CO hydrogenation on

- p>supported ruthenium, nickel and rhenium,
- J. Catal.*
- 40 (1975) 173–183. doi:10.1016/0021-9517(74)90182-1.
- [41] J.M. González-Carballo, F.J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, F.J. García-García, J.L.G. Fierro, S. Rojas, Evidences of Two-Regimes in the Measurement of Ru Particle Size Effect for CO Dissociation during Fischer-Tropsch Synthesis, *ChemCatChem*. 6 (2014) 2084–2094. doi:10.1002/cctc.201402080.
 - [42] A.. Prabhu, R. Radhakrishnan, S. Ted Oyama, Supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane in plug flow and membrane reactors, *Appl. Catal. A Gen.* 183 (1999) 241–252. doi:10.1016/S0926-860X(99)00065-4.
 - [43] A.C. Vosloo, Fischer–Tropsch: a futuristic view, *Fuel Process. Technol.* 71 (2001) 149–155. doi:10.1016/S0378-3820(01)00143-6.
 - [44] J. Yang, W. Ma, D. Chen, A. Holmen, B.H. Davis, Fischer–Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on methane selectivity, *Appl. Catal. A Gen.* 470 (2014) 250–260. doi:10.1016/j.apcata.2013.10.061.
 - [45] I.M. Ciobica, a. W. Kleyn, R. a. Van Santen, Adsorption and coadsorption of CO and H on ruthenium surfaces, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 164–172. doi:10.1021/jp0201478.
 - [46] J.M.G. Carballo, E. Finocchio, S. García-Rodríguez, M. Ojeda, J.L.G. Fierro, G. Busca, et al., Insights into the deactivation and reactivation of Ru/TiO₂ during Fischer–Tropsch synthesis, *Catal. Today*. 214 (2013) 2–11. doi:10.1016/j.cattod.2012.09.018.
 - [47] D.L. King, An in situ Infrared Study of CO hydrogenation over Silica and Alumina-Supported ruthenium and silica-supported iron, *J. Catal.* 61 (1980) 77–86.
 - [48] K. Okabe, K. Murata, M. Nurunnabi, Y.Y. Liu, Effects of Pore Size of Ru-Al₂O₃ Catalysts Prepared by Alkoxide Method on Fischer-Tropsch Reaction, *J. Japan Pet. Inst.* 52 (2009) 139–142. doi:10.1627/jpi.52.139.
 - [49] S. Krishnamoorthy, M. Tu, M.P. Ojeda, D. Pinna, E. Iglesia, An Investigation of the Effects of Water on Rate and Selectivity for the Fischer–Tropsch Synthesis on Cobalt-Based Catalysts, *J. Catal.* 211 (2002) 422–433. doi:10.1006/jcat.2002.3749.

CAPÍTULO 4

ACTIVIDAD CATALÍTICA Y ESTUDIOS OPERANDO DRIFTS/MS

INDICE Capítulo 4:

Página:

4.1.	ENSAYOS DE ACTIVIDAD EN UN REACTOR DE FT CONVENCIONAL.....	228
4.1.1.	Influencia de la cantidad de agua alimentada en el flujo de reacción	228
4.1.2.	Influencia de la porosidad del soporte	237
4.2.	ESTUDIOS OPERANDO DRIFTS/MS A PRESIÓN ATMOSFÉRICA	247
4.2.1	Influencia del soporte	249
4.2.2	Influencia de la adición de agua.....	256
4.3.	INFLUENCIA DE LA PRESIÓN.....	268
4.3.1	En ausencia de agua	269
4.3.2	Incorporando agua al flujo de reacción	270
4.4.	CONCLUSIONES GENERALES DEL CAPÍTULO	274
4.5.	BIBLIOGRAFIA DEL CAPÍTULO 4.....	277

Los catalizadores preparados y caracterizados se han ensayado en la reacción de Fischer-Tropsch en un reactor convencional, bajo condiciones reales de operación (30 bares y 200°C). En la primera parte de este capítulo se presentan los resultados de actividad catalítica obtenidos con diferentes catalizadores 5%Ru/Al₂O₃, con alúmina comercial o sintetizada, en un reactor convencional de FT a escala laboratorio (descrito en el capítulo de “Técnicas instrumentales de caracterización”). Todo el estudio fue llevado a cabo durante una estancia internacional en el ICPEES de la Universidad de Estrasburgo. Inicialmente, se estudió la influencia de distintas concentraciones de agua usando un catalizador con soporte comercial. De estos análisis se determinó la concentración óptima basándose en los datos de conversión y selectividad a C₅₊. Usando esta concentración de agua en el flujo reactivo, se analizaron los catalizadores con distintos soportes (Al₂O₃ sintetizadas) para deducir la influencia del volumen de poro y superficie específica en la conversión de monóxido de carbono y en la selectividad hacia los distintos productos.

Para finalizar este capítulo se recogen estudios de espectroscopía operando DRIFTS/MS con los que se pretende complementar los estudios de actividad anteriores. Estos experimentos se han realizado haciendo uso del equipo de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa en continuo, descrito en detalle en el capítulo de “Técnicas instrumentales de caracterización”. La ventaja de este nuevo equipo radica en la posibilidad de introducir una mezcla de diferentes gases (incluida el agua previamente gasificada) a través de un flujo continuo, asemejándonos así a las condiciones reales en las que opera un reactor de Fischer-Tropsch industrial. De forma complementaria, la corriente de salida conectada a un espectrómetro de masas nos permitirá obtener datos en tiempo real de actividad/selectividad, que complementarán en gran medida a los estudios de la superficie a través de la espectroscopía.

4.1. ENSAYOS DE ACTIVIDAD EN UN REACTOR DE FT CONVENCIONAL

Para los estudios de actividad catalítica se ha utilizado el montaje experimental descrito en el capítulo de “Técnicas Instrumentales”. Se trata de un reactor tubular de lecho fluidizado que, a través de una bomba de agua y un sistema calefactor, nos permite introducir en la corriente de reacción distintos porcentajes de agua vapor. A lo largo de este capítulo continuaremos haciendo mucho hincapié en la influencia del agua en el mecanismo de Fischer-Tropsch ya que, a nuestro entender, va a resultar ser un parámetro clave que nos ayudará a obtener más información de este complejo mecanismo.

Las condiciones de operación (presión y temperatura) se han seleccionado en base a los resultados de estudios preliminares (no mostrados) en los que se estudiaron diferentes temperaturas de reacción (150°, 200°, 250°C) y presiones (10, 20 y 30 bares). Las condiciones seleccionadas fueron 200°C y 30 bares, por haber resultado ser las condiciones más óptimas de las estudiadas. Los valores de conversión de CO a 150°C resultaron prácticamente despreciables, por ello se seleccionó una temperatura superior. Y se encontró una relación directa entre el aumento de presión y el incremento de conversión tanto de CO como de H₂, y por ello se seleccionó la más alta de las presiones estudiadas.

El procedimiento de trabajo se ha descrito en detalle en el capítulo de “Técnicas Instrumentales” (figura 9).

4.1.1. Influencia de la cantidad de agua alimentada en el flujo de reacción

En un primer ensayo se analizó la influencia que tiene la incorporación a la corriente de reacción de distintas cantidades de agua vapor. Para ello se utilizó un catalizador 5% Ru/Al₂O₃, sintetizado con alúmina comercial. Los flujos de agua líquida medidos en la bomba de inyección de agua fueron 0, 0'5, 1 y 1'5 µl/min, que corresponden a porcentajes teóricos de agua de 0, 4, 7'7 y 11%. En la tabla 1 se recogen las condiciones anteriores, así como los

flujos reales de la bomba calculados bajo condiciones de presión de trabajo, y a partir de ello los porcentajes experimentales.

Tabla 1. Flujos y porcentajes de agua teóricos y experimentales calculados bajo condiciones de presión durante la reacción.

	<i>Experiencia 1</i>	<i>Experiencia 2</i>	<i>Experiencia 3</i>	<i>Experiencia 4</i>
$\phi_{teo} (\mu l/min)$	0	0,5	1	1,5
$\%_{teo} H_2O$	0	4	7,7	11
$\phi_{exp} en P (\mu l/min)$	0	0,7	1,2	1,7
$\%_{exp} H_2O$	0	5,4	9	12

Para cada una de las cuatro experiencias, se analizó por un lado la fase gaseosa de forma continua a la salida del reactor, y por otro lado la fase líquida recogida en las trampas recolectoras colocadas tras el reactor, que se analizó al final. El análisis de la fracción gas se realiza cada 30 minutos, y como puede verse en la tabla 2, con independencia de la cantidad de agua alimentada al sistema, se identifican hidrocarburos entre 2 y 8 átomos de carbono; aunque como veremos a continuación, la concentración de los mismos sí se ve afectada por el agua. En dicha tabla también se incluyen las cantidades recogidas de fracción líquida, indicándose si se trata de una o dos fases. En las cuatro experiencias se recoge una cierta cantidad de fracción acuosa, cuya cantidad va en proporción a la cantidad de agua alimentada al reactor. El análisis de esta fracción se muestra más abajo. Y junto a la fase acuosa, en algunas experiencias se recoge una determinada cantidad de fracción orgánica, la cual también será analizada posteriormente. Al observar la tabla, podemos ver que no hay una relación entre la cantidad de agua en el flujo de reacción y la presencia o no de fase orgánica, ni la cantidad recogida de la misma, lo cual denota la complejidad de este proceso.

Tabla 2. Fracciones gas y líquida obtenidas en cada experiencia.

Experiencia	%H₂O añadida	Fase gas	Fase líquida
1	0	C ₂ -C ₈ (saturados+ insaturados)	2,4 g (f. acuosa)
2	5,44	C ₂ -C ₈ (saturados+ insaturados)	3,6 g (f. acuosa) + 2,7g (f. orgánica)
3	9,02	C ₂ -C ₈ (saturados+ insaturados)	4,5 g (f. acuosa)
4	12,09	C ₂ -C ₈ (saturados+ insaturados)	9,2 g (2 fases)

a) ANÁLISIS DE LA FASE GAS:

Como se ha señalado antes, el análisis de la fase gaseosa permite la identificación, con independencia de la cantidad de agua alimentada, de hidrocarburos entre 2 y 8 átomos de carbono.

El análisis de la fase gas se ha realizado minuciosamente, determinando para cada experiencia la transformación de CO en productos gaseosos y la concentración de cada hidrocarburo C_x. En la figura 4.1 se ha representado la evolución de la transformación de CO en productos gaseosos, durante el transcurso de la reacción, para cada porcentaje de agua alimentado en la corriente de reacción. Como puede verse, los porcentajes son bastante bajos, entre un 4 y un 7%, obteniéndose una relación inversamente proporcional a la cantidad de agua introducida. Por lo tanto, parece claro que la adición de agua, en las concentraciones estudiadas, a la reacción de FT no resulta beneficioso en estos términos.

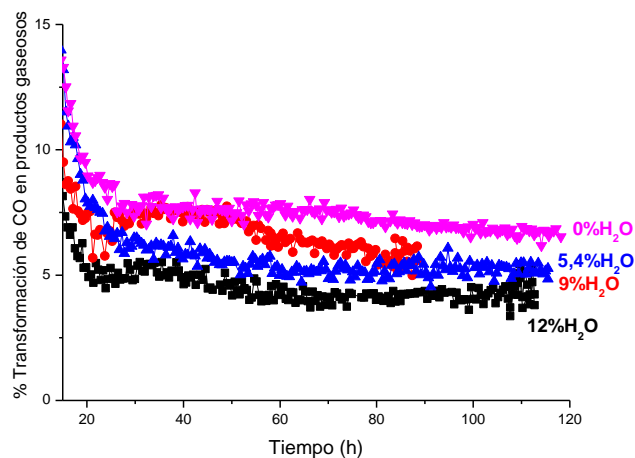


Figura 4.1. Porcentaje de transformación del CO en productos contenidos en la fase gas frente al tiempo para un catalizador 5%Ru/Al₂O₃ con alúmina comercial, añadiendo al flujo de reacción distintos porcentajes de agua.

Por otro lado, en las figuras 4.2.A, B y C se han representado la variación de la concentración en la fase gas de algunos de los productos obtenidos. Como puede apreciarse, hay una clara relación entre la cantidad de agua añadida al flujo de reacción y la distribución de productos que se obtiene. Parece que, conforme se incrementa el porcentaje de agua añadido se disminuye la cantidad de metano producida (gráfica 4.2 A), a la vez que se aumenta la concentración de hidrocarburos de cadena más larga (gráficas 4.2 B y C). En términos de composición de la fracción gaseosa, podemos concluir que la adición de un 12% de agua al reactor resulta ser la opción más adecuada para favorecer el crecimiento de las cadenas en la síntesis de FT, a pesar de ser contraproducente en la propia conversión.

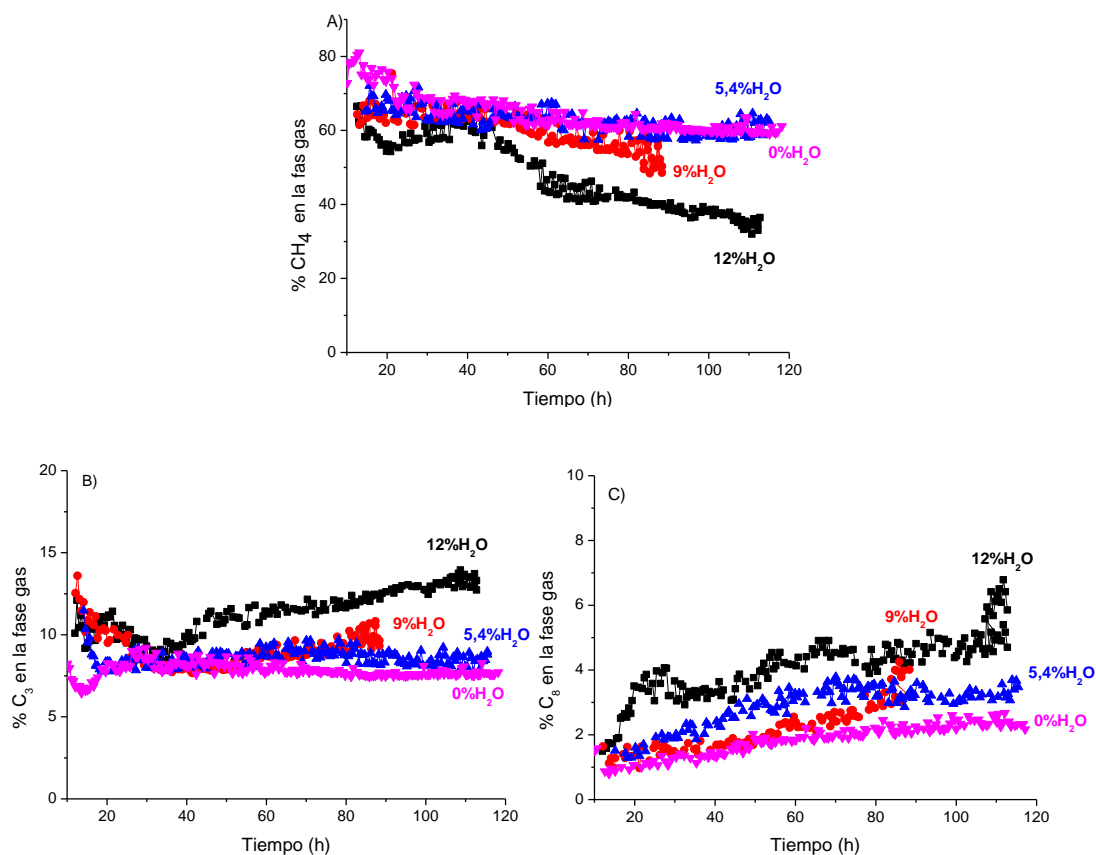


Figura 4.2. Evolución del contenido de la fase gas en CH₄, C₃ y C₈ (A, B y C) en las distintas experiencias en función del porcentaje de agua añadido a la corriente de reacción.

b) ANÁLISIS DE LA FASE LÍQUIDA ACUOSA:

En todas las experiencias se recoge una fracción acuosa, que en ocasiones (experiencias 2 y 4 correspondientes a la incorporación de 5,44 y 12% H₂O) va acompañada de otra fracción orgánica, como ya se ha mostrado en la tabla 4.2. La fase acuosa ha sido analizada, identificándose en todos los casos alcoholes ligeros, desde metanol a butanol.

En la figura 11, en el apartado I del capítulo de “*Técnicas instrumentales*”, se muestra el cromatograma correspondiente al análisis de la fase acuosa de una de las experiencias a

modo de ejemplo. La cuantificación de los mismos resulta en niveles de ppm en todos los casos, por lo que no se tendrán en cuenta en los balances de materia posteriores.

c) ANÁLISIS DE LA FRACCIÓN ORGÁNICA:

Además de la fracción acuosa, en dos de las experiencias (2 y 4, correspondientes a 5,44 y 12 % de agua) se ha obtenido una fracción orgánica. En la experiencia 4 la cantidad de fase orgánica era tan pequeña que no ha sido posible la separación de las fases para su posterior análisis. Por lo tanto, sólo se ha analizado la fracción orgánica recogida en la experiencia 2. No se encuentra ninguna relación entre la cantidad de agua adicionada al sistema y la formación o no de compuestos orgánicos, ni la cantidad de los mismos recogida.

Para la separación de las fases acuosa y orgánica se ha utilizado CS₂ como disolvente. El análisis de la fracción orgánica muestra una amplia distribución de productos, que comprende desde hidrocarburos ligeros hasta cadenas de 23 átomos de carbono, como se muestra en la figura 4.3.

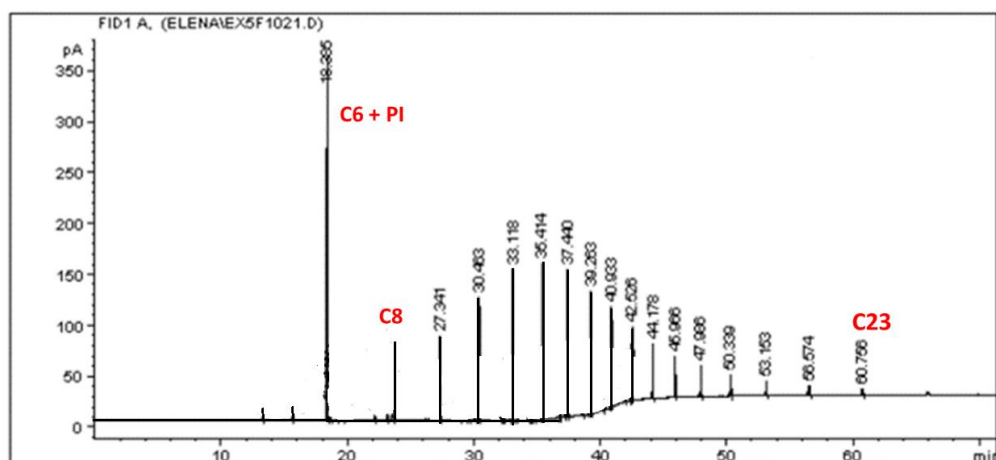


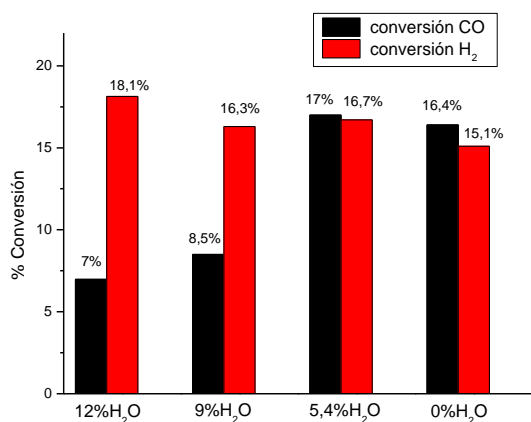
Figura 4.3. Cromatograma del análisis de la fracción orgánica correspondiente a la experiencia 2 (5,44% H₂O).

d) EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS EN TÉRMINOS DE CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD

A excepción de la experiencia en la que se adicionó un 5,44% H₂O (experiencia 2) al flujo de reacción, en el resto de las experiencias sólo ha sido considerada la fracción gaseosa a la salida del reactor para el cálculos de conversión y selectividad, porque como se ha indicado anteriormente, el análisis de la fracción líquida acuosa daba concentraciones de ppm para los productos identificados.

Como podemos ver en la gráfica 4.4, los valores de conversión de CO e hidrógeno para cada una de las experiencias son inferiores al 20% en todos los casos. No parece haber una relación lineal entre la cantidad de agua incorporada al flujo de reacción, ya que para la experiencia con un 5,4% H₂O se obtienen valores coincidentes con la experiencia en la que no se ha adicionado agua. Lo que sí parece demostrarse es que la incorporación de mayores concentraciones de agua resulta contraproducente en términos de conversión del CO, como así lo demuestran los datos de las experiencias con 12 y 9% H₂O.

Tabla 4.3. Resultados de probabilidad de crecimiento de cadena (α) obtenidos experimentalmente para cada porcentaje de agua añadido a la corriente de entrada al reactor sobre un catalizador 5% Ru/Al₂O₃ con alúmina comercial.



%H ₂ O	α
12	0,50
9	0,53
5,4	0,77
0	0,50

Figura 4.4. Representación de los datos de conversión de CO (negro) e H₂ (rojo) obtenidos en función del porcentaje de agua adicionado en el flujo de reacción

Para el cálculo del parámetro α se ha utilizado la fracción de hidrocarburos C_3 - C_8 de la fase gas para las experiencias con 0, 9 y 12% de agua (figura 4.5 A), mientras que para la experiencia con 5,4% (en la que se ha recogido una fracción orgánica líquida) se ha tomado la fracción de hidrocarburos entre C_{11} - C_{23} (figura 4.5 B).

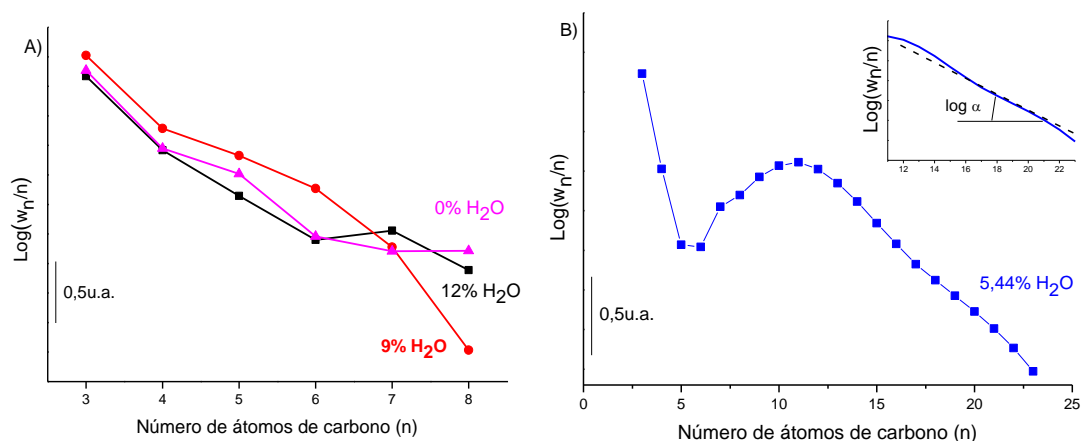


Figura 4.5. Representación del $\log(w_n/n)$ frente al número de átomos de carbono para el cálculo de la probabilidad de crecimiento de cadena (α). A) Experiencias con 0, 9 y 12% de agua y B) experiencia con 5,44% H_2O .

El modelo de Anderson- Schultz- Flory (ASF) prevé que la representación del $\log(w_n/n)$ frente al número de átomos de carbono dará lugar a una línea recta en todo el rango de n [1,2]. En la figura 4.5 B correspondiente a la experiencia con 5,4% H_2O podemos observar que nuestra representación experimental se asemeja a una distribución tipo campana de gauss, con máximo en C_{11} . Este y otros tipos de distribuciones experimentales diferentes a la representación lineal, ya fueron observadas hace varias décadas por Inoue et al. [3]. Aunque como bien señala en dicho artículo, una distribución tipo campana como la que hemos obtenido, no es muy frecuente.

La probabilidad de crecimiento de cadena nos proporciona una idea sobre cuánto está favorecido el crecimiento de las cadenas carbonadas, de manera que un mayor valor de α es indicativo de una mayor proporción de hidrocarburos más pesados. Según los valores obtenidos experimentalmente, en la experiencia con un 5,4% H_2O es donde se obtiene una mayor concentración de hidrocarburos pesados ($\alpha=0,77$), que recordemos es donde se recogieron 2,77g de fase orgánica líquida. Mientras que en los otros tres casos, o no se ha producido fase orgánica o la cantidad ha sido despreciada por ser insignificante, los hidrocarburos tienen una longitud máxima de 8 átomos de carbono, lo cual se corresponde con bajos valores de α , en torno a 0,5.

Llegados a este punto, resulta interesante analizar la selectividad hacia los diferentes productos en función del porcentaje de agua estudiado. En la figura 4.6. se ha representado la selectividad hacia metano, fracción $\text{C}_2\text{-C}_4$ y fracción C_{5+} para cada experiencia. No se observa una tendencia entre la cantidad de agua alimentada y las fracciones de productos. Respecto a la cantidad de metano producida podemos ver que la adición de bajas cantidades de agua (5,4%) resulta beneficiosa porque disminuye su concentración (respecto a la experiencia sin agua), pero la adición de mayores concentraciones resulta contraproducente, aumentando la concentración del mismo. El agua también es una fuente de hidrógeno, por lo que es lógico que su presencia en determinadas concentraciones favorezca las reacciones de crecimiento de cadena. Similar argumento podría servir para explicar la fuerte concentración de hidrocarburos C_{5+} (68%) cuando se adiciona un 5,4% de agua en comparación con las otras dos experiencias con agua. Mayores cantidades de agua favorecen la reacción de terminación de cadena, es por ello que disminuye notablemente la concentración de hidrocarburos pesados, favoreciendo la formación de hidrocarburos más ligeros ($\text{C}_2\text{-C}_4$) y metano.

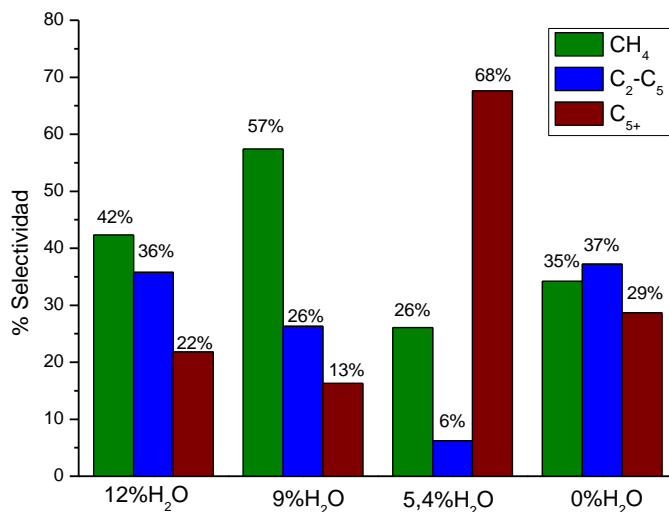


Figura 4.6. Representación de la selectividad a metano (verde), fracción de hidrocarburos entre C₂-C₄ (naranja) y fracción C₅₊ (azul) obtenidos en función del porcentaje de agua adicionado en el flujo de reacción.

4.1.2. Influencia de la porosidad del soporte

Se seleccionó la incorporación de un 12% de agua al flujo de reacción, para las experiencias que se recogen en este apartado. Los análisis de la fase gas (la única fase analizada en todas las experiencias) mostraron un mayor grado de transformación del CO en productos gaseosos, así como una menor cantidad de metano, favoreciendo la concentración de cadenas mayores (C₃ y C₈). En este segundo ensayo se ha fijado dicha variable, y se ha aplicado sobre tres catalizadores 5% Ru/Al₂O₃ cuyas alúminas no son comerciales, sino que han sido sintetizadas previamente en el laboratorio. En el capítulo 2 de “*Síntesis y caracterización de los catalizadores*” se recogen una serie de alúminas sintetizadas por diferentes métodos de la bibliografía, y su correspondiente caracterización. La elección de las alúminas, y sus correspondientes catalizadores tras la impregnación de las mismas, se ha realizado en base a sus características. De este modo, se han

seleccionado tres catalizadores cuyos datos de superficie, y volumen y tamaño de poro difieran considerablemente entre sí, para así poder atribuir a estos parámetros las diferencias experimentales que se observen en los ensayos de actividad. Los catalizadores con alúminas sintetizadas que se han seleccionado son:

- 5% Ru/Al₂O₃ Al(iPr)₃/H₂O (alúmina sintetizada por el método del isopropóxido, utilizando agua como agente gelificante y calcinada a 300°C/5h)
- 5% Ru/Al₂O₃ Al(iPr)₃/F127 (donde la alúmina también sintetizada a partir de isopropóxido pero utilizando Pluronic F127 como agente estructurante)
- 5% Ru/Al₂O₃ PEGx2-800 (en el método de síntesis de la alúmina se utilizó polietilenglicol como agente estructurante, y se calcinó posteriormente a 800°C/3h).

En la tabla 4.4 se recogen los datos de superficie, tamaño y volumen de poro y dominio cristalino de los tres catalizadores con alúminas sintetizadas, y del catalizador con alúmina comercial para poder compararlos.

Tabla 4.4. Datos de superficie BET, volumen y tamaño de poro y dominio cristalino para los catalizadores 5% Ru/Al₂O₃ con alúmina sintetizada y comercial.

Caracterización	5% Ru/Al₂O₃ (Al comercial)	5% Ru/Al₂O₃ (Al(iPr)₃/H₂O)	5% Ru/Al₂O₃ (F127)	5% Ru/Al₂O₃ (PEGx2-800)
<i>S_{BET}</i> (m²/g)	153,7	245,5	261,5	130,3
<i>V_{mesoporo}</i> (cm³/g)	0,4	0,9	1,2	0,3
<i>D_{poro}</i> (nm)	8,3	11,1	14	7,8
<i>DRX</i> (nm)	14,5	15,7	17,1	13,6

El proceso llevado a cabo sobre cada catalizador es el mismo que en el apartado precedente, descrito y representado en la figura 9 del capítulo de “*Técnicas Instrumentales*”.

Al igual que anteriormente, en todas las experiencias se analizó la fase gaseosa a la salida del reactor, en intervalos de 30 minutos. Como ocurrió en las experiencias llevadas a cabo sobre el catalizador de alúmina comercial, se identifican en todos los casos cadenas carbonadas entre 2 y 8 átomos de carbono. Igualmente, en los tres ensayos con catalizadores con alúminas sintetizadas se recogió una fracción líquida, constituida exclusivamente por una fase acuosa. En ninguno de los casos la fracción acuosa estaba acompañada por una fracción orgánica líquida, pero en las experiencias hechas con el catalizador 5% Ru/Al₂O₃-F127 (experiencia 6) y 5% Ru/Al₂O₃-Al(iPr)₃/H₂O (experiencia 7), se recogieron ceras sólidas en el interior del reactor. Resulta extraño que estos productos hayan condensado en el interior del reactor a pesar de encontrarse a 200°C durante la reacción. Una posible explicación es que la rejilla, que se coloca en la parte inferior del reactor para soportar el tubo de cuarzo que protege el termopar, haya impedido el descenso de estos densos productos, y cuando la reacción se ha parado y la temperatura ha descendido, las ceras hayan condensado. En la tabla 4.5 se recogen las cantidades obtenidas en cada una de las experiencias tanto de la fase acuosa como de ceras.

Tabla 4.5. Resumen del análisis de la fracción gaseosa, líquida y sólida obtenida en cada una de las experiencias.

<i>Experiencia</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Fase gas</i>	<i>Fase líquida</i>	<i>Fase sólida</i>
1	5% Ru/Al ₂ O ₃ (Al comercial)	C ₂ -C ₈ (saturados+ insaturados)	9,2 g (2 fases, prácticamente todo f. acuosa)	----
5	5% Ru/Al ₂ O ₃ (Al PEGx2-800)	C ₂ -C ₈ (saturados+ insaturados)	3,9 g (f. acuosa)	----
6	5% Ru/Al ₂ O ₃ (F127)	C ₂ -C ₈ (saturados+ insaturados)	15,3 g (f. acuosa)	0,64 g ceras
7	5% Ru/Al ₂ O ₃ (Al(iPr) ₃ /H ₂ O)	C ₂ -C ₈ (saturados+ insaturados)	8,4 g (f. acuosa)	0,52 g ceras

a) ANÁLISIS DE LA FASE GAS:

En términos de transformación de CO en productos de la fase gas (sin tener en cuenta la fase líquida acuosa/orgánica formadas), en todos los casos se obtienen porcentajes bajos, en torno al 5%, a excepción del catalizador sintetizado con Pluronic F127 (mayor volumen de poro) donde, como puede observarse en la figura 4.7, la el grado de transformación del CO es mayor y llegan a alcanzarse valores en torno al 12%.

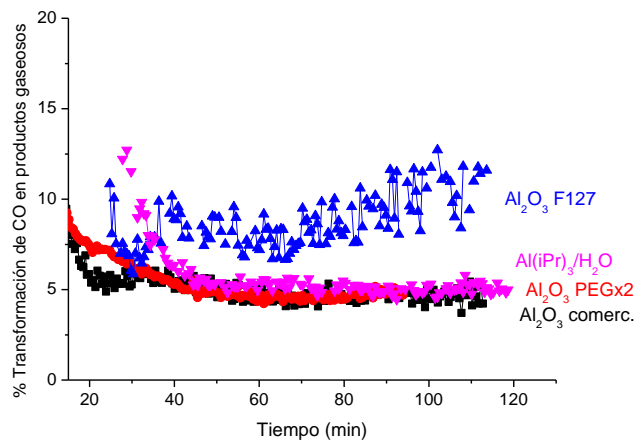


Figura 4.7. Porcentaje de transformación del CO en productos contenidos en la fase gas frente al tiempo de reacción para los distintos catalizadores con alúminas sintetizadas, con un 12% de agua alimentado al sistema. Se muestra también el catalizador con alúmina comercial a modo de comparación.

El análisis en términos de concentración de productos nos muestra, que para una misma cantidad de agua alimentada al sistema, existe una clara relación entre las propiedades del soporte y la formación hacia los distintos productos, de forma que a mayor valor de superficie y volumen / tamaño de poro menor es la cantidad de metano producida (figura 4.8 A); y mayor concentración de hidrocarburos de cadenas más largas, como puede observarse en las gráficas siguientes 4.8 B y C.

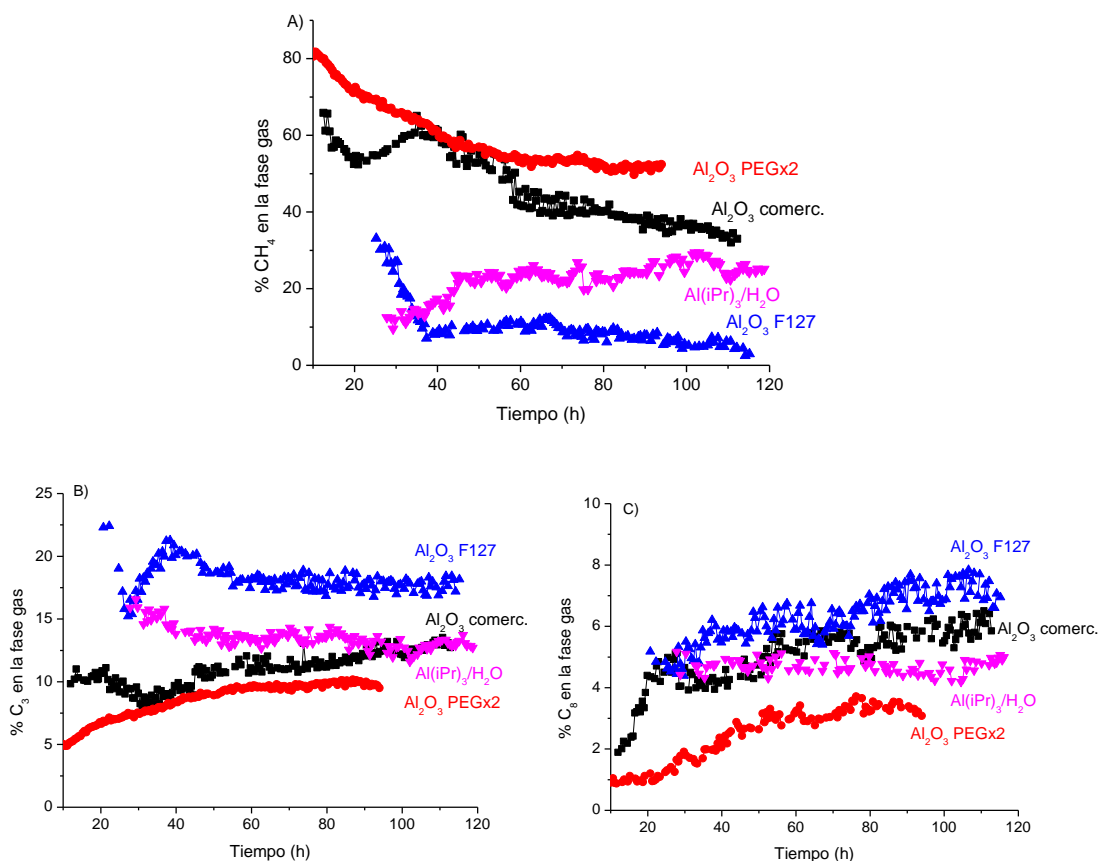


Figura 4.8. Evolución del contenido de la fase gas en CH_4 , C_3 y C_8 (A, B y C) obtenidos para cada catalizador 5%Ru/ Al_2O_3 con distintas alúminas, para la adición de un 12% de agua al flujo de reacción, a 200°C y 30 bares de presión.

b) ANÁLISIS DE LA FASE ACUOSA

La fase acuosa recogida en cada una de las experiencias fue analizada, identificándose los alcoholes más ligeros: etanol, propanol y butanol, al igual que ocurrió en los análisis sobre el catalizador con alúmina comercial. Nuevamente, la cuantificación correspondiente proporciona niveles de ppm de dichos alcoholes, por lo que no serán tenidos en cuenta en los balances de materia posteriores.

c) ANÁLISIS DE LA FASE ORGÁNICA

Como ya se ha indicado más arriba, en ninguna de los ensayos realizados con catalizadores con alúminas sintetizadas, se ha obtenido una fase orgánica líquida junto con la fase acuosa. Pero en las experiencias 6 y 7, correspondientes a los catalizadores 5% Ru/Al₂O₃ sintetizada con iropropóxido y con Pluronic F127 y con alúmina sintetizada por el método del isopropóxido con agua (Al(iPr)₃/H₂O), respectivamente, se han recogido ceras sólidas en el interior del reactor. El análisis de estas ceras, que ha llevado a cabo en el departamento de Química Aplicada de la Facultad de Química de San Sebastián, muestra en su composición cadenas de hasta 60 átomos de carbono, como puede apreciarse en la gráfica 4.9. donde se ha representado la variación del porcentaje en peso en función del número de átomos de carbono de la cadena. Podemos ver que en el catalizador con isopropóxido/F127 (experiencia 6), se identifican cadenas desde 10 átomos de carbono, encontrándose máximos entre 17 y 20; mientras que en el catalizador sintetizado con isopropóxido/ agua (experiencia 7) las cadenas más pequeñas poseen 15 átomos de carbono, desplazándose el máximo hacia cadenas de entre 26-29 átomos de C.

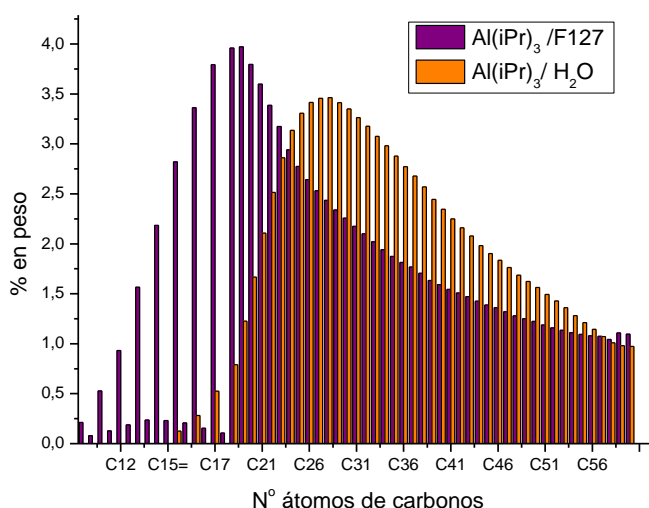
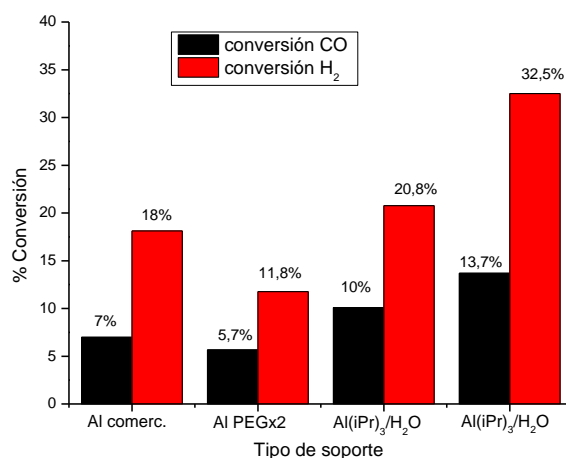


Figura 4.9. Porcentajes en peso de los hidrocarburos identificados en las ceras analizadas para las experiencias 6 (morado) y 7 (naranja).

Si observamos la tabla 4.4 de caracterización de estos catalizadores, las experiencias 6 y 7 en las que se han recogido las ceras en el interior del reactor son las que presentan los valores de superficie, tamaño y volumen de poro más elevados, por lo que previsiblemente existe una relación entre ellos y que se favorezca la reacción de esterificación para la formación de ceras. Entre ellas, en la experiencia 6 (5%Ru/Al₂O₃ F127) es donde se recoge más cantidad de ceras (0,64g), y tiene mayor superficie, tamaño y volumen de poro que la experiencia 7 (5%Ru/Al₂O₃ con Al(iPr)₃/H₂O). Además, la experiencia 1 (5%Ru/Al₂O₃ con alúmina comercial) tiene valores de caracterización más bajos que ambas, en ella no se formaron ceras pero sí se obtuvo un poco de fracción orgánica en la fracción líquida (que no fue analizada por ser en muy pequeña cantidad). Mientras que la experiencia 5 (5%Ru/Al₂O₃ con PEG en la síntesis de la alúmina), cuyos datos de caracterización son inferiores a todos los anteriores, sólo se obtuvo fracción acuosa. Por lo tanto parece obvio que existe una correlación directa entre el volumen y tamaño de poro y la formación de productos orgánicos.

Aunque los datos de conversión de hidrógeno y monóxido de carbono (figura 4.10) obtenidos no son muy altos, muestran una clara relación con los datos de superficie y volumen de poro (Al(iPr)₃ /F127 > Al(iPr)₃/H₂O > Al₂O₃ comercial > Al₂O₃ PEGx2). Además, podemos denotar que esta influencia es mucho más marcada en los valores de conversión de hidrógeno, que crecen en mayor proporción que los de conversión de CO.

Tabla 4.6. Resultados de probabilidad de crecimiento de cadena (α) obtenidos experimentalmente para cada catalizador 5% Ru/Al₂O₃ con alúminas con distintas propiedades.



Soporte	α
<i>Al comercial</i>	0,50
<i>Al PEGx2</i>	0,56
<i>Al(iPr)₃/H₂O</i>	0,94
<i>Al(iPr)₃/ F127</i>	0,94

Figura 4.10. Representación de los datos de conversión de CO (negro) e H₂ (rojo) obtenidos para cada uno de los catalizadores estudiados.

La probabilidad de crecimiento de cadena (α) ha sido calculada en base a la fracción C₃-C₈ para los catalizadores con alúmina comercial y alúmina sintetizada con polietilenglicol, mientras que se han usado las fracciones C₂₄-C₆₀ para el catalizador con alúmina sintetizada Al(iPr)₃/H₂O y la fracción C₁₇-C₆₀ para el catalizador con Al(iPr)₃/F127 (ver figura 4.11). En la tabla 4.6 se recogen los valores de α obtenidos para cada uno de los catalizadores. Hay que resaltar los valores extremadamente altos ($\alpha = 0,94$) obtenidos para los catalizadores cuyas alúminas han sido sintetizadas con isopropanol o calcinada previamente.

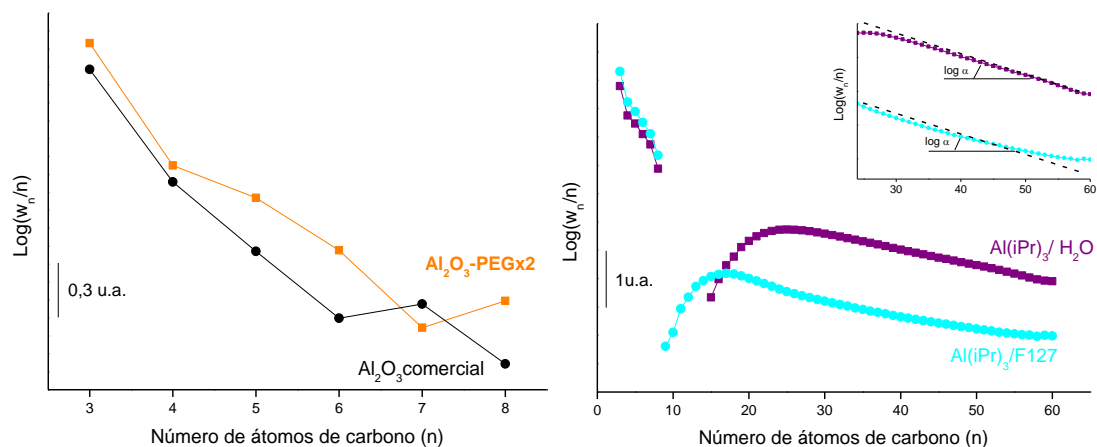


Figura 4.11. Representación del $\log(w_n/n)$ frente al número de átomos de carbono para el cálculo de la probabilidad de distribución de productos (α). A) Experiencias con isopropóxido/ agua e isopropóxido/ Pluronic F127.

Por último, la selectividad hacia las distintas fracciones de productos también se ve afectada por las características del soporte utilizado. En la figura 4.12. se han representado los porcentajes obtenidos de selectividad hacia metano, fracción $\text{C}_2\text{-C}_4$ y fracción C_{5+} . Analizando en profundidad la gráfica observamos que los dos catalizadores con mayor porosidad ($\text{Al(iPr)}_3/\text{F127}$ y $\text{Al(iPr)}_3/\text{H}_2\text{O}$) presentan una menor selectividad hacia la producción de metano, y en ellos la fracción de hidrocarburos C_{5+} es la más importante. Respecto a la fracción de hidrocarburos intermedios no hay una relación directa. El catalizador cuya alúmina ha sido sintetizada con PEG, con baja superficie específica y pequeño diámetro de poros, presenta una gran tendencia a la formación de metano, en detrimento de hidrocarburos más pesados. Parece por tanto, que efectivamente existe una relación entre la porosidad del catalizador y la selectividad hacia los distintos productos que se forman.

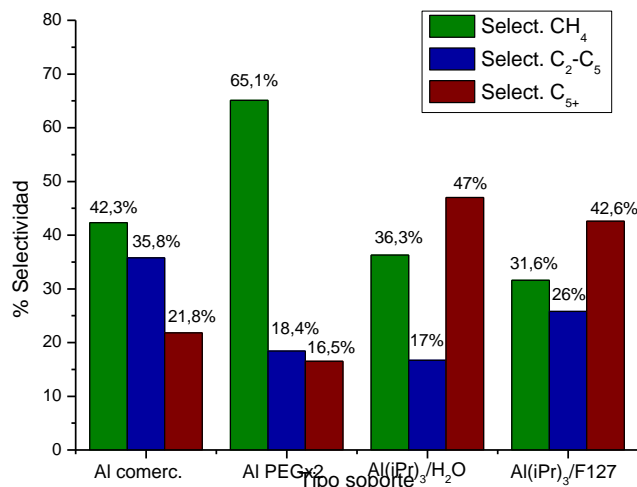


Figura 4.12. Representación de la selectividad a metano (verde), fracción de hidrocarburos entre C₂-C₄ (azul) y fracción C₅+ (marrón) obtenidos para cada uno de los catalizadores estudiados.

4.2. ESTUDIOS OPERANDO DRIFTS/MS A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

En base a los resultados de actividad/selectividad obtenidos en el punto anterior se han diseñado una serie de experiencias con las que se pretende complementar las observaciones anteriores sobre la influencia del agua y de las propiedades del soporte utilizado en la síntesis de Fischer-Tropsch. Para ello se han seleccionado dos de los catalizadores 5%Ru/Al₂O₃ utilizados en el punto anterior, el sintetizado con alúmina comercial y el sintetizado con isopropóxido y Pluronic F127. A este último se le denominará catalizador con alúmina sintetizada, para facilitar el seguimiento en la lectura. La elección se ha realizado en base a las diferencias en las características superficiales (superficie BET, tamaño y volumen de poro, ver tabla 4.4 de este capítulo), que consecuentemente han dado lugar a resultados experimentales bien diferenciados. Recordar que el ensayo de actividad en el reactor para el catalizador con alúmina sintetizada con Al(iPr)₃/ Pluronic F127 (experiencia 6) era el que daba lugar a una mayor producción de ceras sólidas (0,64g).

Para cada uno de estos dos catalizadores se han realizado dos ensayos a presión atmosférica en el equipo operando, sin alimentar agua en el flujo de reacción (0% H_2O) y añadiendo un 13% de agua a dicho flujo. Además, el catalizador con alúmina comercial ha sido sometido a sendos experimentos bajo una presión de 6 bares, con objeto de estudiar así el efecto del aumento de la presión.

Como en todos los casos, los catalizadores son previamente activados en atmósfera reductora H_2/Ar 1:1, con un flujo total de 100ml/min, durante 2h a 400°C (rampa de calentamiento de 10°C/min). Transcurridas las dos horas de activación, se corta el flujo de H_2 y se sube el de inerte para mantener el flujo total constante, y se baja hasta la temperatura de reacción: 200°C. Cuando se alcanza dicha temperatura se introduce el flujo de reacción (que ha sido estabilizado previamente): 10 ml/min CO, 20 ml/min H_2 y 70 ml/min Ar. En las experiencias con agua se ha utilizado un flujo de agua líquida en la bomba de 0,01 ml/min, el cual se corresponde con un flujo teórico de agua vapor de 13,3 ml/min. Se utiliza Ar como gas de arrastre del vapor de agua generado, y se ajusta el flujo del mismo para mantener el flujo total en 100 ml/min. En la figura 15 se ha esquematizado todos los pasos del proceso. Las limitaciones de la bomba han impedido ajustar el porcentaje al 12% utilizado en los estudios de actividad del apartado anterior.

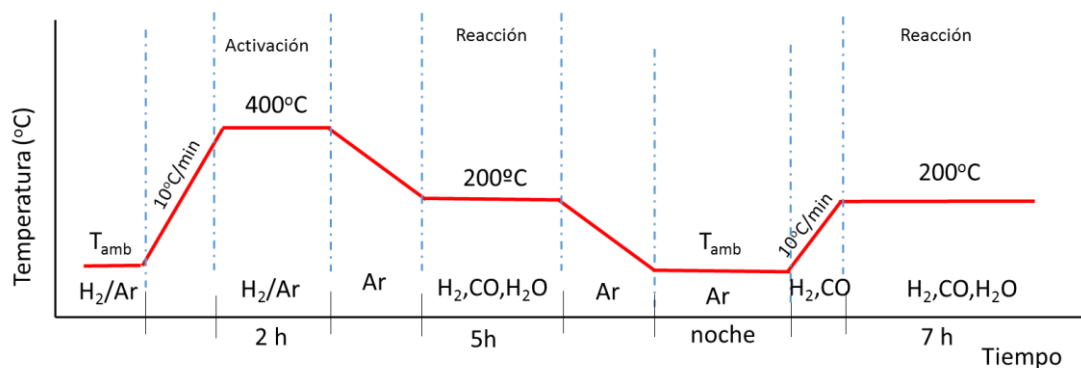


Figura 4.13. Etapas del estudio operando DRIFTS/MS al que han sido sometidos los diferentes catalizadores.

Por cuestiones de seguridad, no es posible estudiar la evolución de la superficie en el medio de reacción durante varios días (como si ha sido posible en los ensayos de actividad catalítica). Por ello, se han llevado a cabo cada estudio en dos días consecutivos, deteniendo la reacción durante la noche. Así, la reacción se siguió durante unos 300 min (5h) el primer día, se cortó la temperatura y el flujo de reacción, dejándose toda la noche a temperatura ambiente en un flujo de inerte (20 ml/min). Al día siguiente se sube a 200°C en un flujo de argón de 100 ml/min, y una vez alcanzada la temperatura se introduce de nuevo el flujo de reacción (estabilizado previamente), siguiéndose la reacción durante unos 420 min más (7h).

Esta metodología de trabajo nos va a permitir evaluar la estabilidad durante la noche de las especies formadas en la superficie, cuando se cortan el flujo y la temperatura de reacción.

4.2.1 Influencia del soporte

El primer aspecto a estudiar es el grado de implicación que tiene el soporte en el transcurso de la reacción. En el punto anterior hemos demostrado que la utilización de diferentes alúminas con características superficiales diferentes (superficie específica, volumen y tamaño de poro), confieren al catalizador diferentes propiedades que repercuten en su propia actividad catalítica. En esta ocasión, mediante el uso de los estudios operando DRIFTS/MS queremos poner nuevamente de manifiesto este hecho e intentar observar cómo se manifiesta en la naturaleza y concentración de las especies formadas en superficie.

Para ello se han realizado estudios en seco, alimentando únicamente H_2 y CO , en relación 2, sobre ambos catalizadores. En la figura 4.14 se han representado el primer espectro obtenido al introducir los gases de reacción en la celda y el espectro obtenido tras 5h de reacción. Sobre ambos catalizadores se observa la formación de una única banda debida a la adsorción de CO sobre rutenio metálico [4–6], cuya frecuencia sufre un desplazamiento hacia el rojo con el tiempo de reacción. Este desplazamiento hacia menores

frecuencias ya lo hemos observado en varios casos anteriormente y lo hemos atribuido a la presencia de hidrógeno [7,8]. Pero hay que destacar que las frecuencias de dichas bandas al inicio y final del primer día de reacción son diferentes. En el catalizador con alúmina comercial se produce un desplazamiento hacia menores frecuencias desde 2050 a 2039 cm^{-1} , mientras que en el catalizador con alúmina sintetizada la banda inicial se sitúa a 2045 y llega a desplazarse hasta 2028 cm^{-1} . Esta diferencia en la frecuencia inicial y final de los carbonilos pone de manifiesto la existencia de superficies con densidades electrónicas distintas, de manera que a menor frecuencia de adsorción del CO sobre Ru mayor carácter reductor de dicha superficie. Además, en ambos casos la banda de carbonilo es asimétrica, observándose un ensanchamiento de las mismas hacia bajas frecuencias, consecuencia de la presencia de otras contribuciones sobre 1989/1985 y 1965/1960 cm^{-1} , que pueden ser atribuidas a carbonilos puente [9,10].

La presencia de bandas a 1592, 1393 y 1376 cm^{-1} (junto con la banda a 2902 cm^{-1} figura 4.17 A) muestra la producción de formiatos [7,10,11] en ambas superficies, aunque como puede observarse a simple vista en los espectros tras 5h de reacción (en rosa en figuras 4.14. A y B), la intensidad de las bandas es prácticamente despreciable en el catalizador con alúmina sintetizada, lo que pone de manifiesto que la formación de estas especies en ausencia de agua están menos favorecidas en este catalizador, nuevamente como consecuencia de la disparidad en ambas superficies. Como ya hemos visto en el capítulo 3, la formación de estas especies está favorecida cuando trabajamos a temperaturas por encima de los 100°C. Por otro lado, no hay evidencias de la producción de bicarbonatos, los cuales hemos observado en estudios de influencia de la temperatura en el capítulo 3, que no son estables a temperaturas mayores de 150°C; por lo tanto, podemos descartar la producción de formiatos vía reducción de bicarbonatos. La banda a 1460 cm^{-1} ya la hemos observado en experiencias anteriores y parece corresponderse con la vibración de flexión de las interacciones C-H [10].

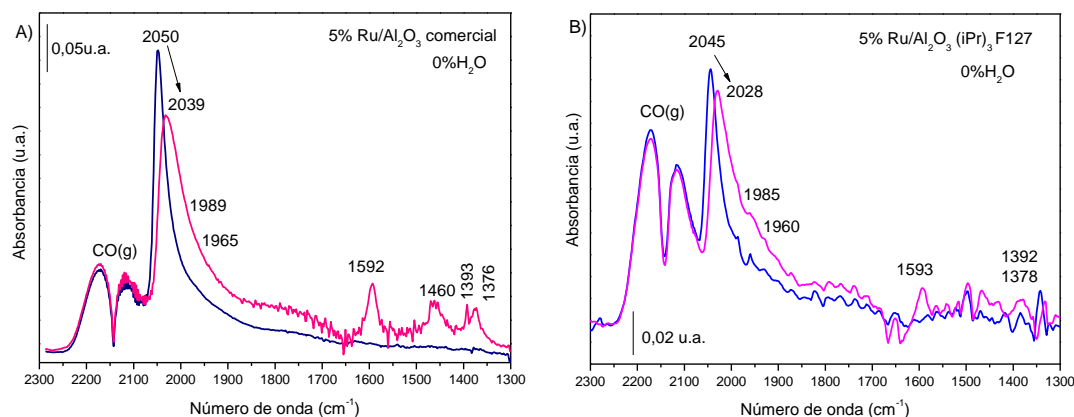


Figura 4.14. Región espectral entre 2300-1300 cm^{-1} de A) catalizador con alúmina comercial y B) catalizador con alúmina sintetizada para la coadsorción H_2/CO sin agua, a presión atmosférica y 200°C. Se muestran el primer espectro tras introducir el flujo de reacción el primer día (azul) y transcurridas 5h de reacción (rosa).

Antes de introducir el flujo de gases de reacción el segundo día, se observa que en el catalizador con alúmina sintetizada la región de carbonilos ha desaparecido completamente durante el periodo de inactividad (espectro verde figura 4.15.B), mientras que en la superficie del catalizador con alúmina comercial se produce una drástica disminución de la región, pero no llega a desaparecer; se observan dos débiles bandas a 2048 y 1914 cm^{-1} (espectro verde figura 4.15.A). La primera de ellas, mucho más pequeña, se atribuye a carbonilos lineales sobre rutenio, mientras que la segunda es característica de carbonilos puente sobre rutenio [12,13].

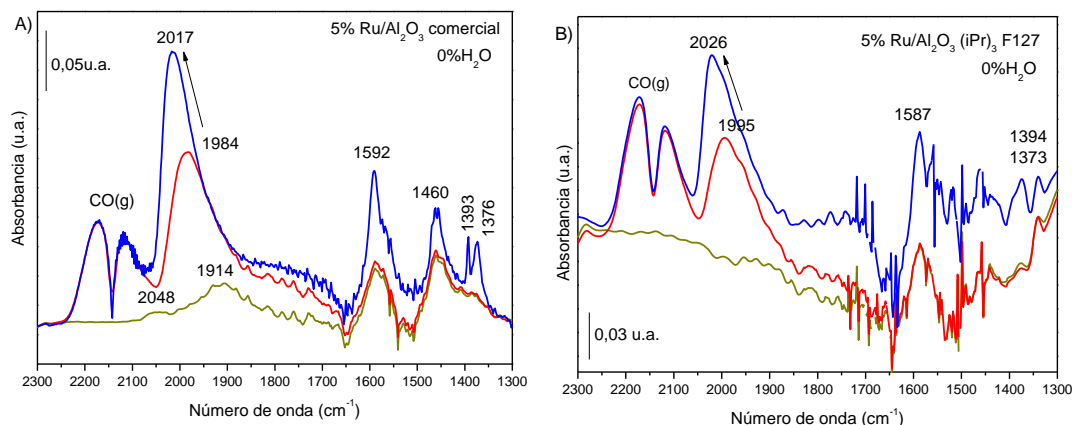


Figura 4.15. Región espectral entre 2300-1300 cm^{-1} de A) catalizador con alúmina comercial y B) catalizador con alúmina sintetizada el segundo día de reacción, para la coadsorción H_2/CO , sin agua, a presión atmosférica y 200°C. Se muestran el espectro antes de introducir el flujo de reacción, en flujo de Ar a 200°C (verde caqui), el primer espectro tras introducir el flujo de reacción el segundo día (rojo) y transcurridas 7h de reacción (azul).

Además, resulta interesante analizar si existe una influencia en la concentración de los carbonilos originados. Para ello se ha representado de forma conjunta la evolución de la región de carbonilo (figura 4.16) para el catalizador con alúmina comercial (rojo) y sintetizada (verde). El primer día de reacción la capacidad de adsorción de CO es mayor en el catalizador de alúmina comercial, pero dicha tendencia cambia el segundo día, donde llegan a igualarse. Ya que la superficie del catalizador con alúmina sintetizada (261,49 m^2/g) es bastante mayor al de alúmina comercial (153,74 m^2/g), lo cual beneficia en términos de dispersión de las partículas metálicas, cabría esperar que la adsorción de CO sobre el primero fuese mayor que en el segundo, pero no ocurre así; una posible explicación puede residir en la morfología y tamaño de las partículas metálicas originadas sobre cada superficie, de manera que, el número de sitios favorables para la adsorción de las moléculas de CO generados en uno y otro caso sea distinto. Así, a pesar de que el catalizador con alúmina comercial posea una superficie más baja, y probablemente una peor dispersión del

rutenio, parece que el número de sitios disponibles sobre su superficie es mayor y como consecuencia la concentración de CO adsorbido.

Muy posiblemente, la estabilidad de los carbonilos en la superficie también sea consecuencia de la morfología de las partículas de rutenio, de manera que la fuerza de los enlaces Ru-CO originados sea mayor en el catalizador con alúmina comercial, y por ello no desorben completamente durante el periodo de inactividad.

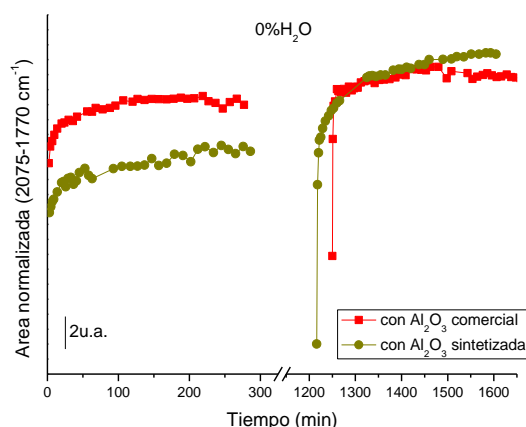


Figura 4.16. Evolución de la región de carbonilo normalizada ($2075\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$) frente al tiempo de reacción, para la coadsorción H_2/CO sobre el catalizador con alúmina comercial (rojo) y con alúmina sintetizada (verde) sin agua en el flujo de reacción, a presión atmosférica y 200°C .

El análisis de la región de tensión carbono-hidrógeno ($<3000\text{ cm}^{-1}$) nos muestra la formación de diversas bandas sobre la superficie de ambos catalizadores (figura 4.17 A). La frecuencia de estas bandas son coincidentes 2962 , 2925 , 2902 y 2854 cm^{-1} , y las hemos observado en experimentos anteriores recogidos en el capítulo 3 de resultados. Al igual que anteriormente, se atribuyen estas bandas a la vibración de tensión U_{CH_3} (2962 cm^{-1}) y U_{CH_2} asimétrica y simétrica (2925 y 2854 cm^{-1} respectivamente) [10,14]. La banda sobre 2902 cm^{-1} se corresponde con la frecuencia de vibración C-H del formiato [7,10,11]. En la figura 4.17 B se ha representado la evolución de la altura de banda a 2925 cm^{-1} . La intensidad de la banda crece de forma paralela en ambos catalizadores el primer día de reacción; no

ocurriendo así en el segundo día. Pero hay que tener en cuenta que durante el periodo de inactividad en el catalizador con alúmina sintetizada (verde) la intensidad de la banda C-H se han mantenido toda la noche, no ocurriendo igual en el catalizador con alúmina comercial (rojo), donde la concentración de dichas especies disminuye parcialmente. El segundo día de reacción la banda C-H continúan creciendo en el catalizador con alúmina sintetizada, mientras que en el catalizador con alúmina comercial el crecimiento es mucho menos pronunciado que el primer día y parece que alcanza una cierta estabilidad. Parece por tanto, que la estabilidad de las interacciones C-H depende también de las características del propio soporte.

Se puede considerar, según las observaciones experimentales, que aunque la concentración de carbonilos es menos importante sobre el catalizador con alúmina sintetizada, la disociación de las moléculas de CO está más favorecida que sobre la superficie del catalizador con alúmina comercial, lo cual dará lugar a una mayor concentración de carbono adsorbido sobre la superficie, que al hidrogenarse produce más interacciones C-H. Se puede pensar que en el catalizador con alúmina comercial la interacción C-O es más fuerte y esto hace que no esté tan favorecida su disociación.

Otra explicación posible es que sobre el catalizador con alúmina comercial la adsorción del CO esté mucho más favorecida que la del H₂, de manera que la concentración de H₂ adsorbido sea menor y por ello se produzcan menos CH el segundo día. O que la disociación del H₂ esté inhibida de alguna forma, esto también explicaría que el grado de hidrogenación sea menor.

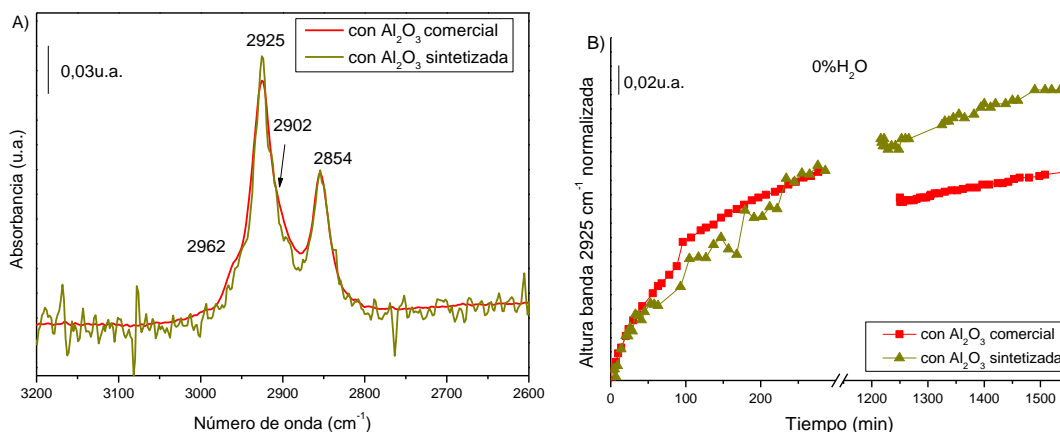


Figura 4.17. A) Espectro de la región entre 3200-2600 cm^{-1} obtenido tras 5h de reacción y B) evolución de la altura de la banda sobre 2925 cm^{-1} para la coadsorción H_2/CO sin agua en el flujo de reacción, a presión atmosférica y 200°C para el catalizador con alúmina comercial (rojo) y con alúmina sintetizada (verde).

Del análisis de la región de hidroxilos no puede extraerse mucha información. En el caso del catalizador con alúmina comercial se puede intuir algunos OH que desaparecen en torno a 3750, 3744 y 3734 cm^{-1} (no mostrado), aunque la calidad de los espectros no es muy buena porque tienen mucho ruido; mientras que en el catalizador con alúmina sintetizada no se observa aparición/ desaparición de banda alguna (los espectros tienen una baja señal en esta región). Hay que tener en cuenta que el soporte de este último catalizador se ha calcinado a 600°C durante 6h, tiempo y temperatura suficiente para provocar una alta deshidroxilación de la misma, por tanto es de esperar que el número de OH en la superficie sea muy bajo. Probablemente esta sea la explicación de la baja concentración de especies formatos originadas sobre este catalizador, siendo uno de los mecanismos de producción por la interacción del CO con los grupos hidroxilos de la alúmina [10]. La mala calidad de los espectros del catalizador con alúmina sintetizada impide una correcta medida de la altura de la banda característica de los formatos (1590 cm^{-1}) y por ello no ha podido representarse su evolución en el transcurso de la reacción, pero simplemente con observar las escalas de las figuras 4.14 y 4.15 puede verse que la intensidad es menor que en el otro catalizador. En

ambos catalizadores los formiatos se desorben completamente al bajar a temperatura ambiente.

4.2.2 Influencia de la adición de agua

El siguiente aspecto a estudiar es la influencia de la incorporación de agua al flujo que alimenta el sistema, con objeto de determinar si el efecto que produce el agua en la naturaleza y la concentración de las especies originadas también depende de las características del soporte. Para ello se procedió a repetir las experiencias anteriores adicionando un flujo de agua líquida de 0,01 ml/min al flujo de reacción, que se corresponde con un 13% de agua.

Al igual que en ausencia de agua, se distingue una única banda en la región de carbonilos, aunque nuevamente las frecuencias no son coincidentes (figuras 4.18 A y B); por el momento continuaremos atribuyendo estas diferencias a las desigualdad en las características de los soportes. Y también apreciamos un desplazamiento hacia menores frecuencias, debido al efecto que provoca el hidrógeno. Así, en el catalizador con alúmina comercial la banda de carbonilo inicial aparece a 2046 cm^{-1} y se desplaza hasta 2019 cm^{-1} , mientras que en el catalizador con alúmina sintetizada la banda inicial aparece a 2040 y se desplaza hacia 2027 cm^{-1} . El desplazamiento es mucho más importante en el primer catalizador, así como la frecuencia de la banda final es bastante más baja, todo ello es consecuencia de una mayor densidad electrónica en la superficie, producido por un mayor grado de adsorción del hidrógeno. Por otro lado, como veremos un poco más adelante, la concentración de carbonilos adsorbidos sobre este catalizador es bastante más baja (figura 4.20 A). El agua añadida a la reacción va a llenar los poros de ambos catalizadores, y va a repercutir en la difusión tanto del CO como del H_2 , pero esta disminución en la difusión va a ser mucho más acusada sobre las moléculas de CO porque son más voluminosas y pesadas que las de H_2 . Si el volumen de los poros es mucho menor en el catalizador con alúmina comercial ($0,41\text{ cm}^3/\text{g}$) respecto al catalizador con alúmina sintetizada ($1,24\text{ cm}^3/\text{g}$), la misma cantidad de agua tendrá un efecto más marcado en la difusión del CO en el primero, de manera que llegarán menos moléculas a la superficie, por ello la concentración de carbonilos

es más baja, y el efecto asociado al hidrógeno (aumento de la densidad electrónica de la superficie) será más acusado.

Nuevamente, se pone de manifiesto que las diferencias en las características del soporte repercuten en el proceso de adsorción de los reactivos.

También aparecen las bandas que indican la producción de formiatos (1593 , 1393 y 1374 cm^{-1}) [7,10,11] y la banda en torno a 1460 cm^{-1} de $\delta_{\text{C-H}}$ [10], y junto a ellas una banda en torno a 1650 cm^{-1} (ausente en los espectros anteriores) que indica la existencia de agua adsorbida en la superficie $\delta_{\text{O-H}}$ [15].

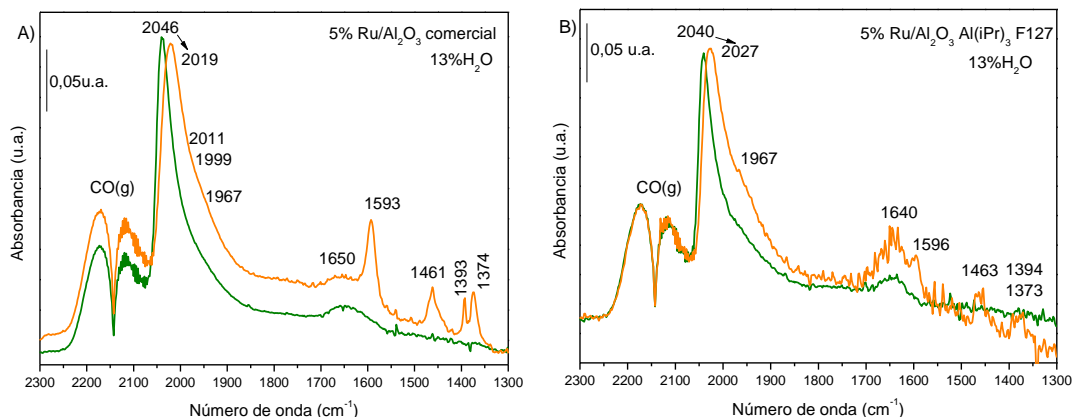


Figura 4.18. Región espectral entre $2300\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ de A) catalizador con alúmina comercial y B) catalizador con alúmina sintetizada para la coadsorción $\text{H}_2/\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$, con un 13% H_2O , a 200°C y presión atmosférica. Se muestran el primer espectro tras introducir el flujo de reacción el primer día (verde) y el espectro tras 5h de reacción (naranja).

Nuevamente, tras pasar la noche en ausencia de reactivos y a temperatura ambiente, las moléculas de CO adsorbidas sobre el rutenio desaparecen completamente en el catalizador con alúmina sintetizada, mientras que en el catalizador con alúmina comercial permanece el par de bandas (2040 y 1926 cm^{-1}) que habíamos observado en la experiencia anterior sin agua. El hecho de que observemos el mismo comportamiento de los carbonilos

en ausencia y presencia de agua nos pone de manifiesto que la estabilidad de dichas especies está de alguna forma relacionada con las características del propio soporte.

Al introducir el flujo de reacción el segundo día volvemos a observar el mismo efecto que en los experimentos sin agua, una banda inicial sobre 1987 cm^{-1} (atribuida a carbonilos puente) que con el tiempo se desplaza hacia mayores frecuencias (2015 cm^{-1}) como consecuencia del acoplamiento dipolar entre las moléculas de CO vecinas. Esta frecuencia es característica de la adsorción de CO sobre sitios rutenio influenciados por carbono adsorbido [16], lo cual pone de manifiesto la presencia de C^* procedente de la disociación del CO en primer día de reacción.

Una importante consecuencia de la presencia de agua en el catalizador con alúmina sintetizada es la ausencia de bandas características de los formiatos (ver figura 4.19 B). Es muy probable que la adsorción de las moléculas de agua en la superficie de este catalizador impida la interacción de las moléculas de CO con los hidroxilos de la alúmina [10], mecanismo a través del cual tienen lugar la formación de estas especies; aunque también puede ser que el crecimiento de la región entre $1650\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ impida distinguirlas. La banda de vibración de tensión C-H de los formiatos (sobre 2905 cm^{-1}) tampoco puede verse con claridad porque queda enmascarada por la banda ν_{CH_2} *asim* (2925 cm^{-1}). Por el contrario, en el catalizador con alúmina comercial las bandas de formiatos (1590 , 1393 y 1374 cm^{-1}) son más intensas que en ausencia de agua (figura 4.19.A).

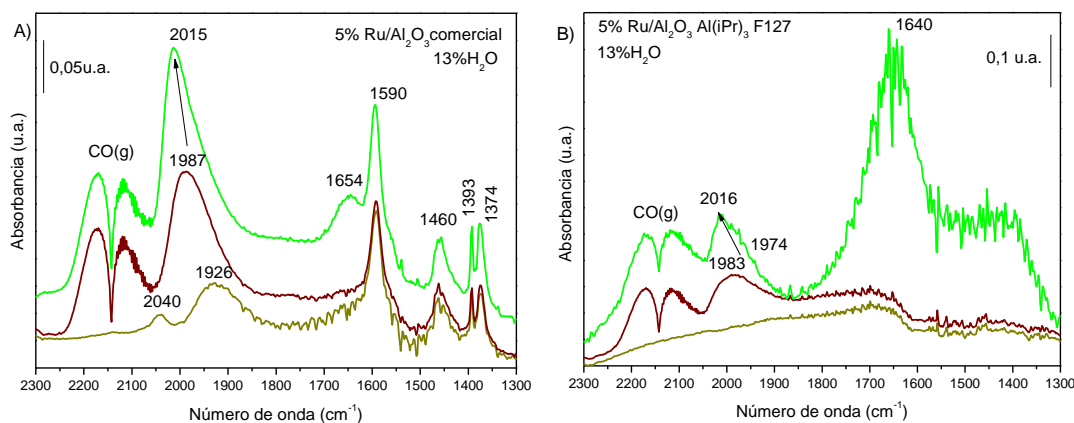


Figura 4.19. Región espectral entre $2300\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ de A) catalizador con alúmina comercial y B) catalizador con alúmina sintetizada, cuando se incorpora un 13% H_2O . Se muestran los espectros obtenidos después de toda la noche en argón a temperatura ambiente (verde caqui), el primer espectro tras introducir el flujo de reacción el segundo día (marrón) y el último espectro del segundo día (verde).

En la figura 4.20.A se ha representado la variación de la región de carbonilos en ambos catalizadores. Claramente se observa en este caso un importante crecimiento de la concentración de moléculas de CO adsorbidas sobre el rutenio en el catalizador con alúmina sintetizada (azul) respecto del catalizador con alúmina comercial (negro). Como ya se ha explicado anteriormente, las diferencias en los volúmenes de los poros entre ambos catalizadores repercute, en presencia de agua, en la difusión de las moléculas de CO hacia los sitios metálicos. Si comparamos con la figura 4.16, donde se había representado la variación de la región de carbonilos en ausencia de agua, la tendencia entre catalizadores se ha invertido, lo que denota nuevamente que el efecto de difusión provocado por el agua es más marcado cuanto menor es el volumen de los poros.

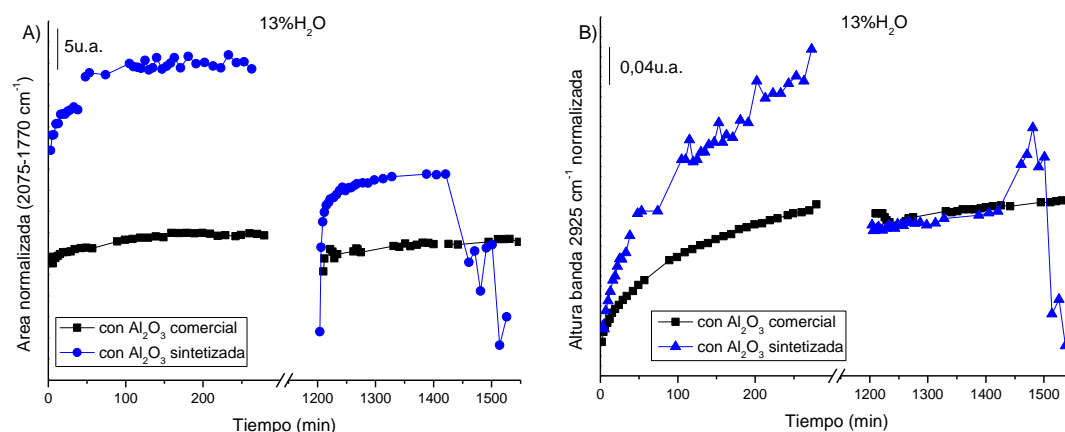


Figura 4.20. Evolución de A) la región de carbonilo normalizada ($2075\text{--}1770\text{ cm}^{-1}$) y B) de la altura de la banda sobre 2925 cm^{-1} frente al tiempo de reacción para el catalizador con alúmina comercial (negro) y con alúmina sintetizada (azul) cuando se adiciona un 13% H_2O en el flujo de reacción.

Resulta interesante además, comprobar cómo repercute la presencia del agua en la formación y crecimiento de las cadenas de hidrocarburos. Aunque las frecuencias de las bandas formadas vuelven a ser las mismas (2960, 2927, 2902 y 2854 cm^{-1}), en la representación de la intensidad de la banda de U_{CH_2} asimétrica (figura 4.20.B) sí observamos una notable influencia del soporte utilizado. Parece que, una mayor superficie y tamaño de poro (catalizador con alúmina sintetizada, señal azul) repercute en una mayor concentración de especies CH_2 , aunque podemos ver que la estabilidad de las mismas no es buena, y se desorben drásticamente durante la noche; lo cual no ocurre en el catalizador con alúmina comercial (negro), donde la disminución es menos acusada. El segundo día de reacción el crecimiento de esta banda es mucho menos significativo en ambos catalizadores.

El hecho de que las reacciones de hidrogenación sean tan intensas en el catalizador con alúmina sintetizada está nuevamente relacionado con el tamaño de los poros y los efectos de difusión asociados al agua. Ya se ha concluido que la misma cantidad de agua tendrá un efecto menos acusado en la difusión del CO en el catalizador con alúmina sintetizada, ya que el tamaño de sus poros es mucho mayor, de manera que llegarán más moléculas de CO a la superficie, que se adsorberán y disociarán sobre las partículas metálicas, produciendo por tanto mayor concentración de C^* adsorbido, que al hidrogenarse producirá mayor concentración de especies CH.

En las representaciones correspondientes al catalizador con alúmina sintetizada se observa un brusco cambio en las tendencias de las señales (en azul figuras 4.20 A y B). Durante el transcurso del experimento el segundo día, se observó que el agua comienza a condensar en las ventanas de la celda DRIFTS. Esto, junto con la caída notable del número de moléculas de CO y de especies CH adsorbidas, nos sugiere la posibilidad de que llegados a este punto el agua ha saturado la superficie, es decir, el catalizador no admite más moléculas de agua adsorbidas en la superficie (y por ello la vemos condensar en las ventanas, porque la presión de vapor del agua en la fase gas aumenta hasta el punto de llegar a condensar), y esto interfiere en la señal del haz infrarrojo. El tiempo de reacción estudiado en ambos catalizadores es el mismo, y en el otro caso con alúmina comercial no observamos este hecho. Y como además la cantidad de agua alimentada al sistema es la

misma en ambos casos, esto nos indica que la cantidad de agua producida en el caso del catalizador con alúmina sintetizada es mucho mayor, hasta llegar a saturar la superficie del mismo y condensar. Como el agua es un producto de la síntesis de Fischer-Tropsch, una mayor producción de agua implica un mayor grado de conversión del CO en el catalizador con alúmina sintetizada.

Comparación sobre un mismo catalizador de la presencia/ausencia de agua:

Cualitativamente, la presencia o ausencia de agua en el flujo de reacción no muestra diferencias significativas sobre la identidad de las especies que se forman sobre la superficie del catalizador. En todos los casos se detecta la aparición de una banda principal en la región de carbonilo, atribuida a la adsorción lineal de la molécula de CO sobre las partículas de rutenio metálico [4–6,17], la cual se desplaza hacia menores frecuencias el primer día como consecuencia del efecto del hidrógeno en el cambio de la densidad electrónica de la superficie, y hacia frecuencias más altas el segundo día de reacción por el acoplamiento dieléctrico entre las moléculas de CO. Sí existen diferencias respecto a la frecuencia característica de la adsorción del CO sobre las partículas de rutenio, que como se ha explicado anteriormente, están estrechamente relacionadas con el grado de adsorción del hidrógeno y el aumento de la densidad electrónica producido.

En los dos puntos anteriores se han comparado la ausencia/presencia entre catalizadores, pero a continuación vamos a estudiar el efecto sobre un mismo catalizador, de manera que el efecto atribuido al soporte puede despreciarse y sólo se observará el efecto del agua propiamente dicho.

• Catalizador con alúmina comercial:

En ausencia de agua la banda inicial el primer día de reacción aparece a 2050 cm^{-1} y se desplaza hasta 2039 cm^{-1} ; mientras que cuando se incorpora un 13% de agua a la corriente el desplazamiento en el tiempo es algo más acusado (2046 a 2019 cm^{-1}). Este

desplazamiento hacia menores frecuencias se ha explicado por un efecto más acusado del hidrógeno en presencia de agua, ya que ésta última repercute en la difusión de las moléculas de CO hacia los sitios metálicos, potenciando así el efecto del hidrógeno. Además, un análisis semicuantitativo (figura 4.21.A) nos permite comprobar que efectivamente en presencia de agua la concentración de carbonilos adsorbidos es más baja. La conclusión de que la presencia de agua disminuye el número de moléculas de CO adsorbidas ya fue puesta de manifiesto en las experiencias realizadas con grandes cantidades de agua en el capítulo 3. Que, además, puede atribuirse a la adsorción de las propias moléculas de agua sobre la superficie, que impiden la adsorción del monóxido de carbono en determinados sitios, donde la adsorción de la primera es energéticamente más favorable.

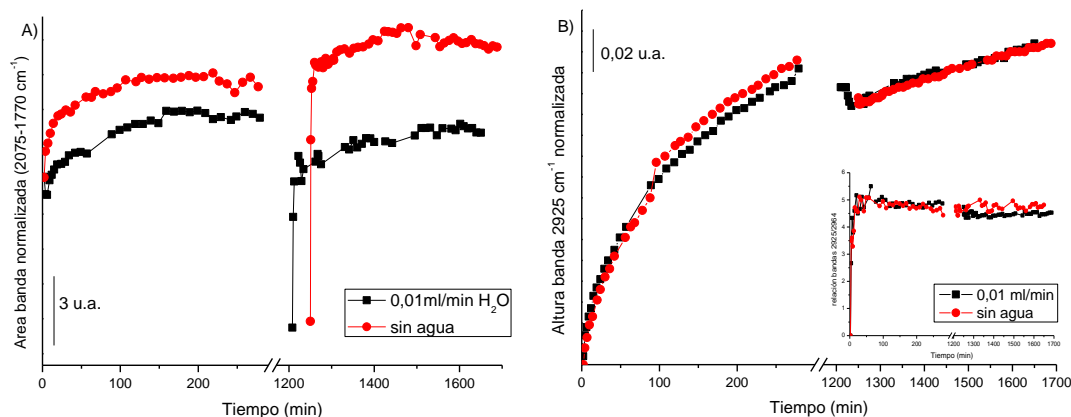


Figura 4.21. Evolución de A) la región de carbonilo (2075-1770 cm⁻¹) y B) de la altura de la banda de vibración de tensión carbono-hidrógeno del grupo CH₂ (2925 cm⁻¹) frente al tiempo para la adsorción H₂/CO sin agua (rojo) y con agua (negro) sobre el catalizador con alúmina comercial, a presión atmosférica y 200°C.

Ya hemos visto también que las frecuencias de las interacciones C-H son las mismas en todas las experiencias, y que sólo había diferencias en cuanto a su concentración. Si representamos de forma conjunta la variación de la intensidad de la banda a 2925 cm⁻¹ (figura 4.21.B) podemos ver que es completamente coincidente para el catalizador con

alúmina comercial, con independencia de la incorporación de agua. Además, se observa que ésta disminuye levemente durante el periodo que se detiene la reacción durante la noche, pero que no llegan a desaparecer como consecuencia del descenso de la temperatura o de la ausencia de reactivos, recuperándose el crecimiento de las mismas al día siguiente de reacción. Además, se ha medido la relación existente entre las especies CH_2 y CH_3 originadas como consecuencia del proceso de hidrogenación, con objeto de comprobar si la presencia de agua propicia el crecimiento de una respecto a la otra. En el recuadro interior de la figura 4.21.B se ha representado el cociente entre las alturas de las bandas $2925/2964\text{ cm}^{-1}$ ($U_{\text{CH}_2\text{ as}}/U_{\text{CH}_3}$), y podemos observar que la relación se mantiene relativamente constante durante todo el periodo de reacción en ambos días, y que dicha relación es independiente de la incorporación de agua al flujo de reacción.

Estos hechos vuelven a corroborar nuestra hipótesis de la fuerza del enlace C-O de las moléculas de monóxido de carbono adsorbidas sobre el metal en el catalizador con alúmina comercial sin agua, ya que a pesar de que la concentración de carbonilos es mayor en ausencia de agua, el número de especies CH es igual en ambos casos, por lo tanto, cabe pensar que hay un número de moléculas de CO que permanecen sin disociar o que permanece una cierta cantidad de C^* adsorbido en la superficie sin hidrogenar. Si tenemos en cuenta que el agua es considerada como una fuente de hidrógeno, puede ser que lo que ocurre es que la cantidad de carbono que se hidrogena en presencia de agua es mayor (a pesar de haber menos carbonilos en superficie), mientras que en ausencia de agua parte de este C^* queda sin hidrogenar.

Tras el periodo de inactividad durante la noche, con independencia de la presencia/ausencia de agua, en el catalizador con alúmina comercial hemos observado dos bandas débiles en torno 2040 y $1914/1926\text{ cm}^{-1}$. Cuando se recupera la reacción el segundo día, la banda de carbonilos crece en ambos casos (con/sin agua) en intensidad y en frecuencia, aunque este crecimiento es predominante en ausencia de agua (figura 4.21.A), hasta 2016 cm^{-1} donde alcanza cierta estabilidad. La baja frecuencia de esta banda denota la presencia de C^* en la superficie [16].

La formación de especies secundarias se ha puesto de manifiesto en todas las experiencias que se han realizado sobre el catalizador con alúmina comercial, por lo que también es necesario analizar cómo influye la presencia de agua (además de la generada intrínsecamente por la reacción) a la producción de las mismas. En la figura 4.22 se ha representado la evolución de la altura de la banda a 1590 cm^{-1} (U_{COO} asimétrico) frente al tiempo, para poder comparar al menos semicuantitativamente cómo influye la adición de agua a su formación. En la gráfica podemos observar que la presencia de agua repercute positivamente en la formación de estas especies carbonáceas. Por un lado podemos considerar que la incorporación de agua a la reacción aumenta la concentración de grupos hidroxilos en la superficie, y además, si hemos concluido que el agua que llena los poros del catalizador disminuye la concentración de moléculas de CO adsorbidas, obviamente la cantidad de moléculas de CO en la fase gas disponibles será mayor, y por tanto esto beneficia su interacción con los grupos OH para generar los citados formiatos.

En ambos casos los formiatos desaparecen al bajar a temperatura ambiente; ya vimos en experiencias anteriores que estas especies no se originan y no son estables a temperaturas por debajo de los 150°C .

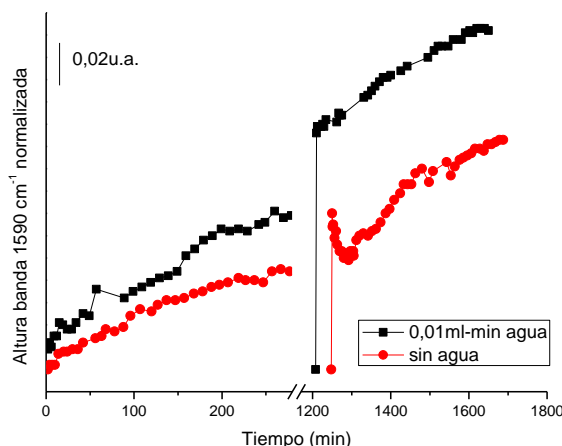


Figura 4.22. Evolución de la altura de la banda a 1590 cm^{-1} frente al tiempo de reacción para la experiencia en ausencia (rojo) y presencia de agua (negro).

El análisis de la región de hidroxilos ($>3500\text{ cm}^{-1}$) muestra la desaparición de una banda ancha poco intensa entre $3750\text{-}3735\text{ cm}^{-1}$ (no mostrada) que puede estar relacionada de alguna forma con la formación de los formiatos. Mientras que en presencia de agua disminuyen OH a 3766 , 3730 y 3666 cm^{-1} y crecen otros a 3735 , 3700 cm^{-1} y los hidroxilos asociados. Recordemos que los OH a 3770 cm^{-1} son atribuidos a hidroxilos tipo I asociados a vacantes. En el profundo estudio realizado en el capítulo 3 sobre los tipos de hidroxilos y su participación en las distintas especies que se forman en la superficie, se determinó que en presencia de agua, dichas vacantes desaparecen por la adsorción de las propias moléculas de agua sobre las mismas, lo cual lleva asociado una reorganización de la superficie, y como consecuencia la aparición /desaparición de otros hidroxilos.

A la vista de todos los análisis estudiados podemos concluir que, en el catalizador con alúmina comercial, la adición de agua al flujo de reacción no parece tener efecto en la concentración de enlaces C-H (formación de la cadena de hidrocarburo), el aspecto más importante a considerar, aunque sí tenga un efecto contraproducente en la adsorción de CO en la superficie, así como favorece la formación de especies secundarias (formiatos).

Krishnamoorthy et al. [18] determinaron a través de estudios de espectroscopía infrarroja in situ que la presencia de agua no influye en la densidad ni estructura del CO adsorbido, ni tampoco en el número de átomos de cobalto expuestos. En consonancia con estos autores, es cierto que en estos experimentos de adsorción sobre nuestro catalizador de rutenio, la naturaleza de las especies de CO adsorbidas en la superficie no parece ser dependiente de la incorporación de agua al flujo de reacción; pero por otro lado, sí que evidenciamos su influencia en la concentración de carbonilos sobre rutenio.

En ambas experiencias se observa la producción de CO_2 ($Z=44$), generado in situ en el transcurso de la reacción, cuya señal crece continuamente durante los periodos de reacción y cae considerablemente durante la noche (no mostrado). Esta observación apoya nuestra hipótesis de la generación de dióxido de carbono por Boudouard a partir del CO. En la experiencia sin agua la señal el crecimiento es más acusado al inicio, aunque después la señal parece estabilizarse, mientras que en la experiencia con agua el crecimiento es más paulatino, lo que indica que la presencia de agua “retarda” en cierta medida la reacción de

Boudouard, posiblemente porque se adsorbe en los sitios de la superficie metálica donde se produce la dismutación del CO; aunque finalmente la cantidad de CO₂ producida es mayor.

En los experimentos llevados a cabo al final del capítulo 3, hemos concluido que la presencia de agua ayudaba a la gasificación del C* de la superficie (procedente de la disociación del CO) y esto tiene lugar en forma de producción de CO₂ que pasa a la fase gas y por tanto es detectado a su salida en el espectrómetro de masas. Esta gasificación es mucho más importante el primer día de reacción que el segundo.

• Catalizador con alúmina sintetizada:

Al analizar el catalizador con alúmina sintetizada vemos tendencias opuestas a las observadas para el catalizador con alúmina comercial. En este caso, la presencia de agua beneficia enormemente la concentración de carbonilos adsorbidos en la superficie (figura 23A), y también la concentración de especies CH originadas (figura 23B). Parece obvio que si el número de moléculas de CO adsorbidas aumenta, la concentración de C* en la superficie (procedente de la disociación de dichas moléculas) será mayor, y por tanto mayor el número de interacciones C-H originadas.

Para este catalizador las frecuencias de los carbonilos originados son prácticamente coincidentes, denotando un mayor similitud en el entorno químico de los mismos, consecuencia de un menor cambio electrónico debido al hidrógeno. Así, las frecuencias iniciales de los carbonilos son 2044 cm⁻¹ en ausencia de agua y 2045 cm⁻¹ en presencia de la misma, desplazándose hasta 2029 cm⁻¹ y 2026 cm⁻¹ respectivamente.

Al contrario de lo que ocurre en el catalizador con alúmina comercial, ya vimos que en el catalizador con alúmina sintetizada los carbonilos desaparecen completamente durante la noche. Efecto que en principio hemos atribuido a las diferencias en las características del soporte que de alguna manera repercuten en la morfología y tamaño de las partículas de rutenio. El segundo día de reacción la concentración de carbonilos en presencia de agua es mucho menos importante, posiblemente los procesos de adsorción/desorción anteriores han modificado de alguna forma la superficie del catalizador de manera que el número de sitios

disponibles para la adsorción del CO es menor. En cambio, en ausencia de agua la concentración de carbonilos continúa un crecimiento similar al primer día, lo que podría indicar que en este caso el estado de la superficie se ha visto menos alterado.

El segundo día de reacción, al introducir la mezcla de reactivos, la banda inicial de carbonilos aparece a 1994 cm^{-1} en ausencia de agua y 1990 cm^{-1} en su presencia, desplazándose hacia 2019 y 2015 cm^{-1} (experiencia no concluida) respectivamente.

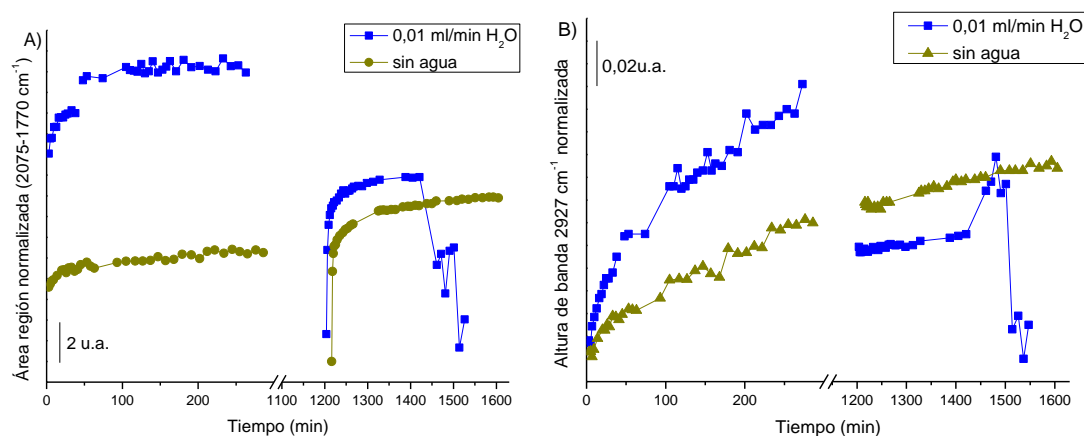


Figura 4.23. Representación de A) la región de carbonilo ($2075\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$) y B) de la altura de la banda de vibración de tensión carbono-hidrógeno del grupo CH_2 (2927 cm^{-1}) en el tiempo para la adsorción H_2/CO en ausencia (verde) y en presencia de agua (azul), a 200°C y presión atmosférica para el catalizador $5\%\text{ Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{ Al}(\text{iPr})_3/\text{F127}$.

La evolución de la banda asociada a la vibración de tensión asimétrica del CH_2 (2927 cm^{-1}) durante el tiempo de reacción (figura 23B) muestra que la señal cae significativamente en la experiencia con agua (azul) durante el periodo de inactividad, lo que pone de manifiesto una baja estabilidad de las interacciones C-H originadas. Y, aunque la intensidad de dicha banda resulta ser bastante menos intensa en ausencia de agua (verde), estas se mantienen en la superficie durante la noche; lo cual repercute en el segundo día de reacción, ya que la señal continúa creciendo gradualmente, superando notablemente a la

concentración de CH_2 en presencia de agua. Como ya se indicó antes, el aumento y posterior disminución brusca que se observa en la señal correspondiente en presencia de agua (azul) puede ser debido a la condensación del agua en las ventanas de la celda, que interfiera en la señal del haz infrarrojo.

Otra diferencia significativa que se ha encontrado en el catalizador con alúmina sintetizada respecto al de alúmina comercial es la baja concentración de especies formiatos tanto en ausencia como en presencia de agua, llegando incluso a no observarse el segundo día de reacción en presencia de agua (ver figura 19B). La baja intensidad de las bandas y la mala calidad de los espectros impiden medir la altura de las mismas para realizar análisis semicuantitativos. Consideramos que este hecho esté relacionado con el alto grado de deshidroxilación de la alúmina en este catalizador, de manera que la concentración de grupos OH disponibles para la formación de estas especies carbonáceas sea muy bajo y por ello su producción no esté favorecida. La región por encima de 3500 cm^{-1} de estos espectros posee muy baja señal que llega a confundirse con el ruido e impide su análisis.

4.3. INFLUENCIA DE LA PRESIÓN

El último parámetro que se ha querido estudiar es la presión de trabajo. Para ello, una vez determinada la influencia del agua a presión atmosférica, se han realizado unos últimos ensayos bajo presión. Las características del montaje operando impiden trabajar a presiones equivalentes a la de un reactor de FT industrial, pero el hecho de poder trabajar a presiones superiores a la atmosférica puede proporcionarnos información que sería extrapolable a presiones mayores. Los estudios que vamos a mostrar han sido realizados a 5 bares de presión por encima de la presión atmosférica (presión total 6 bares).

Al igual que en el apartado anterior, se van a estudiar la influencia de dos cantidades de agua a la corriente de reacción (0 y 13%) sobre el catalizador sintetizado con alúmina comercial, y se van a comparar con los correspondientes ensayos llevados a cabo a presión atmosférica. Estos ensayos no han querido realizarse sobre el catalizador con alúmina

comercial previamente calcinada ante la posibilidad de que se formen ceras (como ocurrió en los ensayos de actividad presentados en el punto 4.1.2. de este capítulo), como consecuencia de la reacción a presiones mayores a la atmosférica, lo cual dañaría el montaje de trabajo.

4.3.1 En ausencia de agua

En primer lugar se va mostrar la influencia que tiene un aumento de presión en la coadsorción H_2/CO a $200^\circ C$. En la figura 4.24 se muestra la evolución de los espectros durante la reacción. En la región de interacciones carbono-hidrógeno se observa la formación progresiva de cuatro bandas a 2964 , 2925 , 2902 y 2855 cm^{-1} equivalentes a las observadas en las experiencias anteriores, y que se corresponden con la producción de especies CH_2 y CH_3 [10,14], y 2902 cm^{-1} que es atribuida a los formiatos [7,11]. En la región de carbonilos, junto a la banda del monóxido de carbono gas (2143 cm^{-1}) se muestra una banda aguda a 2049 cm^{-1} que por la presencia de hidrógeno se desplaza hasta 2028 cm^{-1} con el tiempo, al igual que todas las experiencias anteriores, aunque hay que señalar que el desplazamiento es más acusado al aumentar la presión de la reacción. Si comparamos esta situación con el experimento mostrado anteriormente a presión atmosférica no encontramos diferencias en cuanto a la naturaleza de las especies formadas en la superficie.

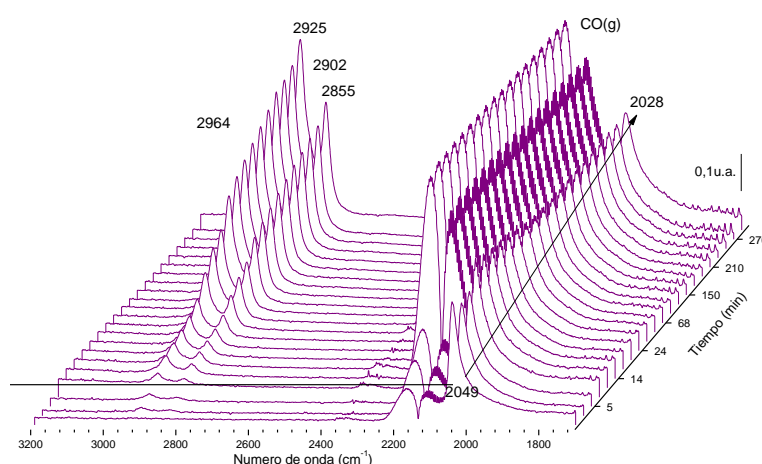


Figura 4.24. Evolución de los espectros (región 3200-1800 cm^{-1}) durante el periodo de coadsorción H_2/CO en un catalizador 5%Ru/ Al_2O_3 con alúmina comercial a $P=6$ bares y 200°C .

El aumento de la presión favorece la concentración de interacciones C-H (figura 25 A), como consecuencia de una mayor concentración de moléculas de CO adsorbidas, que se disocian y producen una mayor cantidad de C^* en la superficie. La producción de especies formiatos también se ve favorecida enormemente por el aumento de la presión de trabajo (figura 25B). La región de carbonilos no ha podido ser cuantificada por la proximidad con la banda de CO gas.

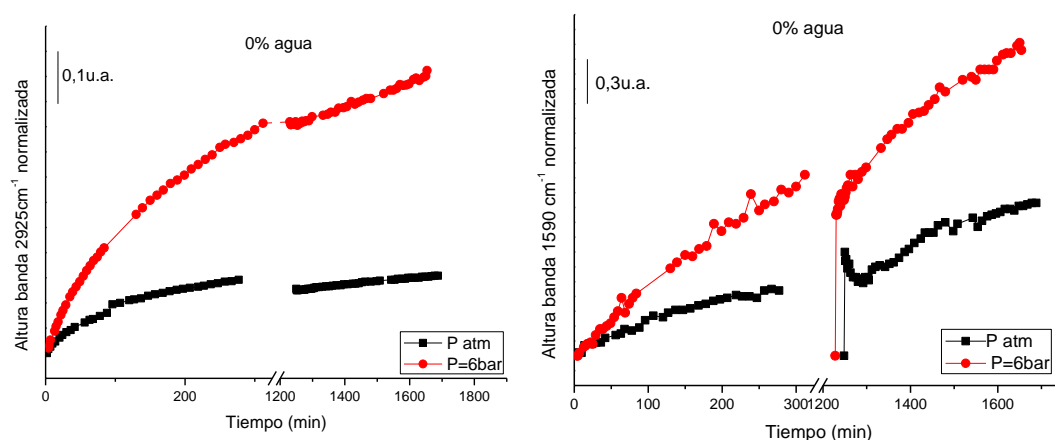


Figura 4.25. Evolución de A) la intensidad de la banda a 2925 cm^{-1} (vibración de tensión asimétrica CH_2) y B) de la intensidad de la banda a 1590 cm^{-1} (vibración de tensión asimétrica O-C-O de formiatos) para el catalizador 5%Ru/ Al_2O_3 con alúmina comercial sin incorporar agua al flujo de reacción a presión atmosférica (negro) y $P=6$ bar (rojo).

4.3.2 Incorporando agua al flujo de reacción

En último término se ha estudiado la influencia que tiene la incorporación de una determinada cantidad de agua al flujo de reacción cuando se trabaja a presiones más altas.

Se ha seleccionado como anteriormente, un flujo de 0,01 ml/min de agua líquida, que corresponde a un porcentaje aproximado del 13% del flujo total alimentado.

La banda de carbonilo aparece inicialmente a 2036 cm^{-1} y se desplaza levemente hasta 2025 cm^{-1} después de 5h de reacción el primer día. Respecto al experimento anterior en ausencia de agua (banda inicial a 2049 cm^{-1}), podemos observar que la frecuencia inicial del carbonilo es bastante más baja, efecto relacionado con la presencia de agua, que como hemos concluido en otras ocasiones, parece potenciar el efecto reductor del hidrógeno; y siendo la frecuencia final similar (2028 cm^{-1}) lo que implica un desplazamiento menos acusado, parece que alcanza una cierta estabilidad entorno a esa frecuencia.

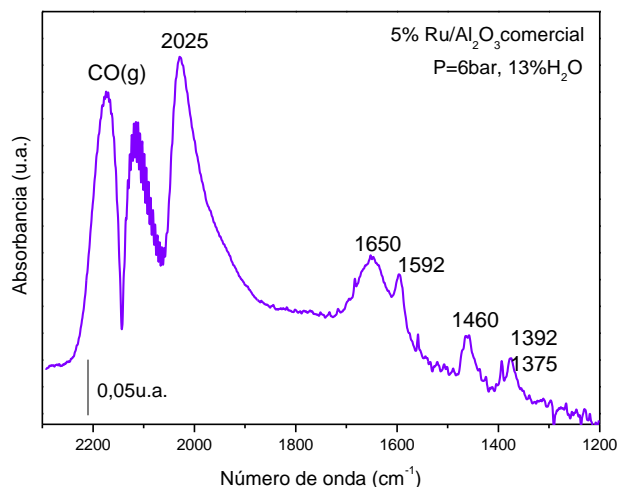


Figura 4.26. Espectro tras 5h (día 1) de coadsorción H₂/CO/H₂O a 200°C y 6 bares de presión sobre el catalizador con alúmina comercial (región espectral entre 2300-1200 cm⁻¹).

Nuevamente se observan dos bandas débiles a 2040 cm^{-1} y 1922 cm^{-1} (no mostradas) tras pasar la noche en flujo de Ar y a temperatura ambiente. Este efecto lo hemos observado en todos los experimentos realizados sobre el catalizador con alúmina comercial, con independencia de la presencia/ausencia de agua en el flujo de reacción y con independencia de la presión a la cual se produce la reacción, por lo que parece un efecto intrínseco del propio catalizador, concretamente del soporte (recordemos que no se observan estas

bandas en el catalizador con alúmina sintetizada estudiado). El segundo día de reacción la banda de carbonilo aparece a frecuencias muy bajas 1967 cm^{-1} y se desplaza hasta 2007 cm^{-1} , que en ambos casos se atribuye a carbonilos sobre C^* [16], y el desplazamiento hacia altas frecuencias puede atribuirse a acoplamiento entre las moléculas de CO vecinas. No parece que se produzca la adsorción del CO directamente sobre Ru. Hay que señalar, que tras 4h y media el agua comienza a condensar en las ventanas de la celda y hubo que detener la el proceso.

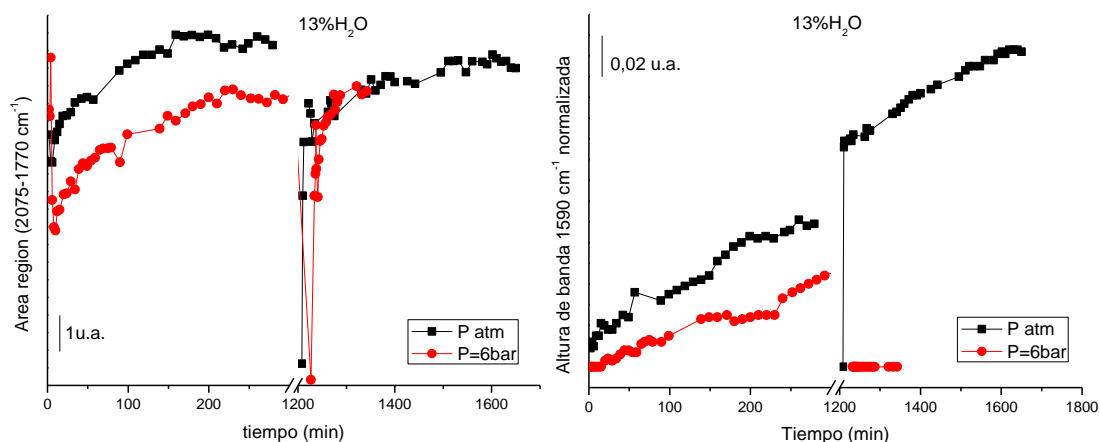


Figura 4.27. A) Variación de la región de carbonilo ($2075\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$) y B) de la intensidad de la banda a 1590 cm^{-1} ($\text{U}_{\text{O-C-O}}$ asim de formiatos) en el tiempo para el catalizador $5\%\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con alúmina comercial cuando se incorpora un 13% de agua al flujo de reacción a presión atmosférica (negro) y $P=6\text{ bar}$ (rojo).

Igualmente se detecta la producción de formiatos (1590 , 1393 y 1374 cm^{-1}) [7,10,11], la banda debida a la deflexión C-H a 1460 cm^{-1} [10] y la formación de una banda ancha centrada a 1650 cm^{-1} correspondiente a $\delta_{\text{O-H}}$ del agua adsorbida [15] (figura 26). A través de la medida de la banda a 1590 cm^{-1} podemos comprobar que la formación de formiatos está desfavorecida al aumentar la presión de la reacción (figura 27.B). Estos desorben/ descomponen completamente durante la noche, y no se forman al introducir de nuevo el flujo de reacción a 200°C .

También las frecuencias de las bandas de interacciones carbono-hidrógeno son equivalentes a las anteriores (figura 28A: 2964, 2925, 2902 y 2854 cm^{-1}), y si observamos la figura 28B vemos, que al igual que en ausencia de agua, el aumento de la presión favorece su formación. Durante el periodo de inactividad disminuyen ligeramente en intensidad, y continúan su crecimiento el segundo día de reacción.

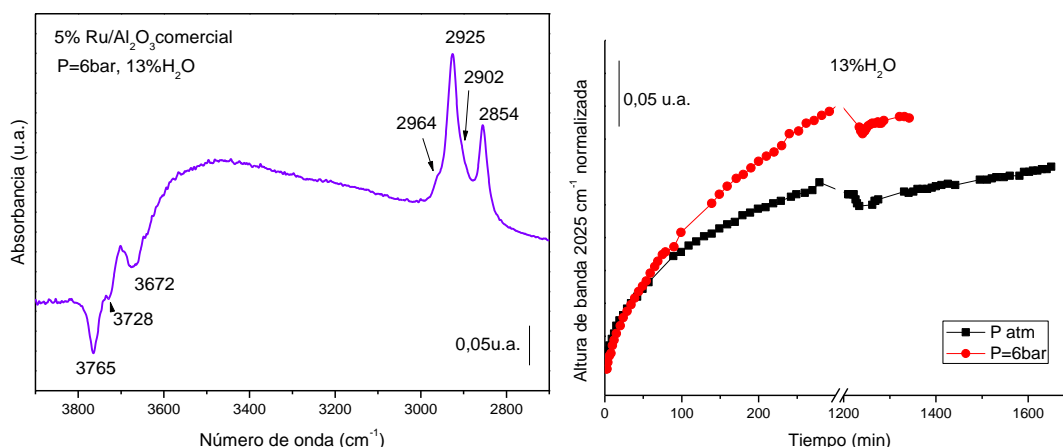


Figura 4.28. A) Espectro tras 5h de reacción el primer día, a 6 bares y con un 13% agua. B) Evolución de la intensidad de la banda a 2025 cm^{-1} (U_{CH_2} asim) para el catalizador 5%Ru/ Al_2O_3 con alúmina comercial cuando se incorpora un 13% de agua al flujo de reacción a presión atmosférica (negro) y P=6 bar (rojo).

Al igual que en la experiencia que se incorpora agua a presión atmosférica sobre el catalizador comercial, en la región de las interacciones O-H se observa la desaparición intensa de una banda a 3765 cm^{-1} (figura 28A). Un razonamiento análogo al anterior puede establecerse en este caso: las moléculas de agua se adsorben sobre las vacantes, provocando una reorganización de la superficie, y como consecuencia la aparición/desaparición de las otras bandas de OH. La situación es idéntica el segundo día de reacción.

4.4. CONCLUSIONES GENERALES DEL CAPÍTULO

A la vista de todos los experimentos recogidos en este 4º capítulo podemos extraer las siguientes conclusiones generales:

- Les études d'activité catalytique, incorporant de l'eau au flux de réaction, ont révélé que son incorporation a des importantes implications en termes de conversion et sélectivité des produits. Nous avons obtenu que l'addition d'un 12% d'eau produit une augmentation de la transformation de CO en produits gazeux, par rapport aux autres pourcentages étudiés.
- Aussi la concentration des différents produits dans la phase gazeuse est fortement influencée par l'addition d'eau. La concentration de méthane se réduit considérablement et la concentration des hydrocarbures plus lourd (C_3 y C_8) monte selon on monte la quantité d'eau ajouté.
- Par contre, l'analyse de la phase liquide nous montre que des grandes quantités d'eau ne sont pas positives pour la production des hydrocarbures à C_8 . Nous avons trouvé une valeur optimale pour un pourcentage de 5,44% H_2O ; dans cette expérience on obtient une fraction organique qui contient des hydrocarbures entre C_6 y C_{23} , absent dans les autres cases.
- Le calcul de la probabilité de croissance de la chaîne (α) confirme ces observations. Il y a un optimum pour un 5,44% H_2O ajouté, où $\alpha=0,77$; dans les autres expériences $\alpha=0,5$. Cette expérience montre une très haute sélectivité (68%) pour la formation des hydrocarbures C_{5+} .
- La sélectivité vers C_{5+} se réduit considérablement pour pourcentages plus grands d'eau (9 et 12%), en augmentation du méthane et hydrocarbures moyens.
- Les études d'activité catalytique, sur catalyseurs Ru/Al_2O_3 avec support avec différent porosité, ont montré que si la taille du pore monte, monte aussi la transformation du CO en produits gazeux. En plus, la concentration de CH_4 est

inférieur, et par contre la concentration de hydrocarbures (C_3 y C_8) londs est plus grande.

- L'influence de la porosité est aussi montré dans la production des cires pour les supports avec plus grande surface spécifique et taille du pore. Ce sont les catalyseurs avec l'alumine préalablement calciné et l'alumine synthétisée avec isopropanol. Les cires analysées ont chaînes jusqu' à 60 atomes de carbone.
- Les valeurs obtenues pour le paramètre α sont concordants avec ces observations. Pour les deux catalyseurs avant cité, où nous avons obtenu la production de cires, $\alpha = 0,94$; pendant que la valeur es proche à 0,5 pour les autres expériences.
- La sélectivité de C_{5+} est assez important sur les deux catalyseurs antérieurs, et bien que la sélectivité vers le CH_4 est plus faible que pour les autres, n'est pas très petit, le déclin est plus prononcé sur la fraction C_2-C_4 . Il n'y a pas une relation directe entre les propriétés su support et la sélectivité des différents produits.
- Les études de adsorption CO/H_2 à $200^\circ C$ sur deux catalyseurs avec différentes porosité montre qu'il y a une influence dans la surface, qui produit des carbonyles avec différentes fréquences de vibration, comme conséquence des différentes densités électroniques sur les sites du Ru ; aussi leurs concentration sont affectés. En plus, il y a une influence sur l'identité des espèces carbonées formés.
- Les formates sont peu stables sur le catalyseur avec l'alumine calciné précédemment. Si il n'y a pas d'eau dans le flux de réaction, ils sont produits sur la surface, mais avec le temps ils disparaissent; en présence d'eau ils ne se produit pas. Pendant la calcination de l'alumine la concentration des hydroxyles dans la surface est réduite significativement. En plus, les molécules d'eau vont interagir possiblement avec les OH responsables de la formation des formiates.
- L'stabilité des espèces si on arrête le flux de réaction et la température, montre qu'une petite concentration des carbonyles reste sur la surface du catalyseur avec l'alumine commercial (indépendamment de l'addition d'eau ou pas, et de la

pression), qui désigne la forte interaction Ru-CO. Par contre, les carbonyles sont désorbés complètement sur le catalyseur avec alumine calcinée.

- Le premier jour on observe un déplacement des bandes de carbonyles jusqu'à fréquences plus faibles dans toutes les situations, avec indépendance du catalyseur, de la présence/ absence de l'eau, et de la pression. Cet effet est associé au hydrogène. Par contre, le deuxième jour on peut voir l'effet inverse, les fréquences des carbonyles montent jusqu'à 2015 cm^{-1} approximativement. Cette augmentation est due à l'accouplement entre les molécules de CO. La raison pour laquelle l'effet de l'hydrogène n'est pas observé maintenant, peut-être pour la couche de C^* , qui est corroborée par la bande à 2015 cm^{-1} .
- Malgré que la concentration de carbonyles sur le catalyseur 5%Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est plus basse en absence d'eau, la proportion des interactions C-H est plus grande, c'est à dire, il y a moins molécules de CO adsorbées sur la surface, mais possiblement la dissociation est plus favorable, ou la hydrogénation du C^* . Par contre, l'addition d'eau monte la concentration des carbonyles sur lui, en comparaison avec le catalyseur avec l'alumine commercial.
- L'addition d'eau au flux de réaction produit un effet plus prononcé sur le catalyseur avec alumine commercial, avec une taille de pore plus petit. L'eau rend difficile la diffusion des réactifs, plus nettement sur les molécules de CO, plus grandes que les de H_2 . Pour cette raison, sur le catalyseur avec alumine commercial la concentration du CO adsorbé est plus faible, mais plus de H_2 , et ça produit une augmentation de la densité électronique sur la surface, déplacement des bandes vers fréquences plus basses.
- Mais, sur le catalyseur avec l'alumine commercial, la concentration des interactions C-H monte en présence de l'eau (avec indépendance de la pression du travail). On peut considérer l'eau comme une source d'hydrogène qui favorise l'hydrogénation de C^* en la surface, en absence d'eau une proportion de C^* reste sans hydrogène. Pour la même raison, la concentration des formiates est plus élevée avec de l'eau.

- Si on monte la pression, la concentration des interactions C-H et des formiates est plus haute. Avec la pression on favorise l'adsorption des molécules de CO et H₂, et possiblement leur dissociation, on favorise la réaction de FT.

4.5. BIBLIOGRAFIA DEL CAPÍTULO 4

- [1] O.O. James, B. Chowdhury, M.A. Mesubi, S. Maity, Reflections on the chemistry of the Fischer–Tropsch synthesis, *RSC Adv.* 2 (2012) 7347–7366. doi:10.1039/c2ra20519j.
- [2] I. Puskas, R.S. Hurlbut, Comments about the causes of deviations from the Anderson-Schulz-Flory distribution of the Fischer-Tropsch reaction products, *Catal. Today.* 84 (2003) 99–109. doi:10.1016/S0920-5861(03)00305-5.
- [3] M. Inoue, T. Miyake, T. Inui, Simple criteria to differentiate a two-site model from a distributed-site model for Fischer-Tropsch synthesis, *J. Catal.* 105 (1987) 266–269. doi:10.1016/0021-9517(87)90028-5.
- [4] S.Z. Todorova, G.B. Kadinov, Infrared spectroscopy study of adsorption and coadsorption of carbon monoxide and hydrogen on Ru/Al₂O₃, *Res. Chem. Intermed.* 28 (2002) 291–301. doi:10.1163/15685670260188601.
- [5] M.F. Brown, R.D. Gonzalez, An Infrared Study of the Adsorption of Carbon Monoxide on the Reduced and Oxidized Forms, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 1731–1735.
- [6] R. a. Dalla Betta, Carbon monoxide adsorption on supported ruthenium, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 2519–2525. doi:10.1021/j100590a015.
- [7] R.A. Dalla-betta, M. Shelef, Heterogeneous Methanation : In Situ Infrared Spectroscopic, *J. Catal.* 48 (1977) 111–119.
- [8] I.M. Ciobica, a. W. Kleyn, R. a. Van Santen, Adsorption and coadsorption of CO and H on ruthenium surfaces, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 164–172. doi:10.1021/jp0201478.
- [9] O. Dulaurent, M. Naudali, A. Bourane, Heat of adsorption of carbon monoxide on a Ru/Al₂O₃ catalyst using adsorption equilibrium conditions at high temperatures, *Appl. Catal. A.* 201 (2000) 271–279. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X00004476>.
- [10] E. Guglielminotti, E. Giamello, F. Pinna, G. Strukul, S. Martinengo, L. Zanderighi, elementary steps in CO hydrogenation on Rh catalysts supported on ZrO₂ and Mo/ZrO₂, *J. Catal.* 146 (1994) 422–436.
- [11] A.M. Turek, I.E. Wachs, E. DeCanio, Acidic properties of alumina-supported metal oxide catalysts: an infrared spectroscopy study, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5000–5007. doi:10.1021/j100191a050.
- [12] F. Solymosi, M. Pasztor, No Title, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4783.
- [13] P. Basu, D. Panayotov, J.T. Yates, Spectroscopic Evidence for the Involvement, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3133–3136.

- [14] J.M.G. Carballo, E. Finocchio, S. García-Rodríguez, M. Ojeda, J.L.G. Fierro, G. Busca, et al., Insights into the deactivation and reactivation of Ru/TiO₂ during Fischer–Tropsch synthesis, *Catal. Today*. 214 (2013) 2–11. doi:10.1016/j.cattod.2012.09.018.
- [15] K. Föttinger, R. Schlögl, G. Rupprechter, The mechanism of carbonate formation on Pd-Al₂O₃ catalysts., *Chem. Commun. (Camb)*. 3 (2008) 320–322. doi:10.1039/b713161e.
- [16] K. Hadjiivanov, J.C. Lavalley, J. Lamotte, F. Mauge, J. Saint-Just, M. Che, FTIR study of CO interaction with Ru/TiO₂ catalysts, *J. Catal.* 176 (1998) 415–425.
- [17] S.Y. Chin, C.T. Williams, M.D. Amiridis, FTIR studies of CO adsorption on Al₂O₃- and SiO₂-supported Ru catalysts., *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 871–82. doi:10.1021/jp053908q.
- [18] S. Krishnamoorthy, M. Tu, M.P. Ojeda, D. Pinna, E. Iglesia, An Investigation of the Effects of Water on Rate and Selectivity for the Fischer–Tropsch Synthesis on Cobalt-Based Catalysts, *J. Catal.* 211 (2002) 422–433. doi:10.1006/jcat.2002.3749.

BLOQUE II

ESTUDIO DE CATALIZADORES PT/CU/AL₂O₃ PARA LA REACCIÓN DE PROX

CAPÍTULO 1

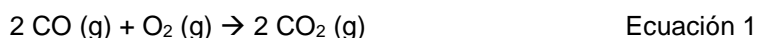
INTRODUCCIÓN GENERAL SOBRE LA REACCIÓN DE PROX

ÍNDICE Capítulo 1:

	<u>Página:</u>
1.1.- FUNDAMENTOS DE LA REACCIÓN DE PROX	285
1.2.- MARCO ENERGÉTICO	285
1.3.- NECESIDAD DE LA REACCION DE PROX	286
1.4.- CATALIZADORES PARA PROX	289
1.5.- BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 1	292

1.1.- FUNDAMENTOS DE LA REACCIÓN DE PROX

La reacción de PROX se enmarca dentro del ámbito de la búsqueda de nuevas fuentes de energía. La reacción de PROX, conocida por sus siglas en inglés “PReferential OXidation”, no es más que la oxidación preferencial del monóxido de carbono [1–3], en exceso de hidrógeno, para producir dióxido de carbono.



Esta reacción se engloba dentro de los conocidos como procesos de purificación de las corrientes de hidrógeno, y tiene suma importancia como explicaremos más adelante.

1.2.- MARCO ENERGÉTICO

Por todos es conocido el creciente interés en las últimas décadas por las denominadas “Fuentes de energía alternativas”, alternativas al uso del petróleo como principal fuente energética en las últimas décadas. Y es que el uso de este material parece tener los días contados, o eso dicen, y es por ello que hay que buscar fuentes sustitutivas que soporten el incesante uso que nuestra sociedad hace de la energía. Además, a esta necesidad hay que añadir la creciente preocupación por conservar el medio ambiente y el cambio climático, y es que el petróleo, además de ser una fuente agotable, es sumamente contaminante. En este sentido, destacan los avances en energía solar [4,5], eólica [6,7], nuclear [8,9] y del uso de la biomasa [10]. A pesar de que estas técnicas ya están implantadas en muchos lugares del mundo, los avances sobre las mismas no dejan de estar de actualidad ya que son muchos los aspectos por optimizar, especialmente en términos económicos. En el ámbito que nos ocupa, otra fuente prometedora de energía es el hidrógeno, su uso como combustible posee grandes expectativas de desarrollo. Se trata de su uso en las conocidas celdas o pilas de combustible, capaces de transformar la energía química del hidrógeno en energía eléctrica [11–13]. Es un proceso no contaminante, ya que la oxidación de dicho hidrógeno en la celda produce agua como subproducto.

Pero este prometedor mecanismo para la producción de energía posee un importante aspecto en su contra: la disposición del H_2 , ya que éste no se encuentra aislado en la naturaleza, es necesario generarlo previamente a través de procesos como la electrolisis del agua, las reacciones nucleares o procesos químicos entre los que se encuentran la pirólisis, la gasificación o el reformado. Entre los procesos de reformado se distingue el reformado por vapor de agua o *steam reforming*, el reformado seco o *dry reforming*, el reformado autotérmico o *autothermal reforming* (ATR) y la oxidación parcial o *partial oxidation* (POX) de gas natural [14–16].

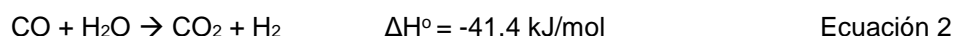
El problema radica en que en todos estos procesos, el hidrógeno se produce acompañado de otros productos no deseados, especialmente agua, dióxido de carbono y monóxido de carbono, gases que contribuyen al efecto invernadero y que hacen que el impacto ambiental del proceso sea importante. Además, el CO que se produce tiene un segundo factor añadido. Uno de los tipos de pilas de combustibles, las denominadas celdas de intercambio protónico (PEMFC) [17,18], están integradas por un circuito, cuyo ánodo es comúnmente fabricado de platino. Las moléculas de CO se adsorben irreversiblemente sobre el platino, de manera que inhiben su actividad, y es por ello que es sumamente importante la completa eliminación del CO de la corriente de hidrógeno con la que se vaya a suministrar a la pila. Para que una pila de combustible tipo PEMFC tenga una vida útil razonable es necesario que la corriente de alimentación de H_2 contenga menos de 10 ppm en el caso de ánodos de Pt [19,20] o menos de 50 ppm en el caso de ánodo de Pt-Ru [21,22]. Es por ello que es necesario aplicar procedimientos de limpieza de las corrientes de hidrógeno que proceden de los procesos químicos mencionados más arriba. Esto lleva obviamente asociado un coste energético importante que ha de ser tenido en cuenta en la viabilidad final del proceso a la hora de buscar su implantación a escala industrial.

1.3.- NECESIDAD DE LA REACCIÓN DE PROX

La importancia de este proceso de oxidación preferencial radica en la necesidad de obtener una corriente de hidrógeno libre de monóxido de carbono para alimentar posteriormente las células de combustibles. El monóxido de carbono es un subproducto en

los diferentes procesos utilizados para la producción de hidrógeno, al igual que otros gases como dióxido de carbono o agua. En los procesos de reformado de hidrocarburos y alcoholes por ejemplo, la concentración de CO en la corriente de salida puede ser de hasta el 20%; una concentración enorme con la que es inviable alimentar una pila cuyo ánodo está constituido por platino, al cual el CO se adhiere fuertemente provocando su desactivación irreversible. Es por ello que los denominados “procesos de limpieza” de la corriente de hidrógeno tienen tanta relevancia.

Se distinguen dos procesos principales y complementarios para la “purificación” de las corrientes de hidrógeno. En primer lugar está el conocido como proceso de Water Gas Shift (WGS) [23–25], a través del cual el CO es oxidado por el agua (ecuación 2), obteniéndose dióxido de carbono e hidrógeno. Un proceso limpio y muy eficaz con el que se consigue reducir sustancialmente la concentración de CO en el flujo de H₂, hasta un 1%; pero desgraciadamente, esta concentración continúa siendo muy elevada para el electrodo de platino. Es por ello, que a continuación se somete a dicha corriente al proceso de PROX (ecuación 1), con el que se puede reducir la concentración hasta niveles de 10 ppm.



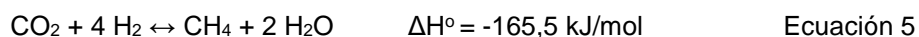
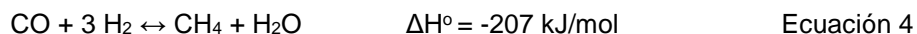
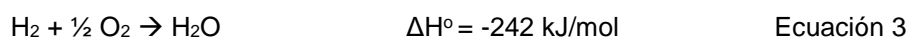
Lo más habitual en la actualidad es aplicar una serie de procesos encadenados de limpieza de la corriente de la corriente de hidrógeno. En primer lugar se somete a la corriente gaseosa a la reacción de desplazamiento de vapor de agua o water-gas-shift (WGS) [24–27], a través de la cual se consigue reducir el contenido en CO hasta el 0,5-1%. A continuación se somete la corriente gaseosa a un segundo proceso, la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de H₂ (PROX) [14,15,24,28,29], a través del cual dicho CO es oxidado a CO₂ por la adición de pequeñas cantidades de oxígeno. Hay que tener en cuenta que el hidrógeno también es susceptible de ser oxidado y producir agua, por ello es necesario disponer de sistemas catalíticos que sean altamente selectivos hacia la oxidación exclusiva del monóxido de carbono e impidan la reacción entre el H₂ y el O₂. Esta resulta ser una de las alternativas más útiles y viables desde el punto de vista económico y energético para lograr una adecuada purificación de la corriente gaseosa y asegurar un alto grado de pureza

del hidrógeno que permita alimentar la celda de combustible y garantizar su correcto funcionamiento, y su durabilidad en el tiempo.

Numerosos mecanismos han sido propuestos a lo largo de los años para la oxidación del monóxido de carbono en presencia de hidrógeno. Curiosamente, los mecanismos descritos por los distintos autores dependen del soporte utilizado para la síntesis del catalizador estudiado en cada caso. Y es que parece sumamente importante el papel que desempeña el soporte en este proceso catalítico. En líneas generales, en la bibliografía se establece que el uso de alúmina como soporte es mucho mejor que la sílice, y el motivo parece estar en la concentración de grupos hidroxilos. Así, Komatsu y col. [2] obtuvieron mucha mayor actividad para un catalizador Pt/Cu/Al₂O₃ que para el mismo catalizador bimetalico sobre sílice. A través de estudios operando por espectroscopía infrarroja, ellos detectan la formación de carbonatos y bicarbonatos en la superficie y proponen un mecanismo a través de una secuencia de reacciones en las que dichas especies están implicadas. El CO molecular se adsorbe sobre las partículas de platino, y el O₂ sobre el cobre. La inserción del CO en la molécula de oxígeno produce la formación de carbonatos que en presencia de hidrógeno da lugar a bicarbonatos; a continuación, los hidrogenocarbonatos se descomponen en carboxilatos y agua por adición de más hidrógeno. Finalmente los carboxilatos desorben como CO₂. Además, cuando el mismo proceso se lleva a cabo en ausencia de hidrógeno, la formación de bicarbonatos también es observada, por lo que establecen que en este caso son los grupos OH del soporte los que actúan como fuente de hidrógeno

Además hay que tener en cuenta que junto a la oxidación del monóxido de carbono, otras reacciones no deseadas pueden tener lugar [3,30,31]. Principalmente la oxidación del propio hidrógeno para producir agua (ecuación 3). Es por ello que a la hora de buscar un catalizador adecuado para la reacción de PROX se dice que éste ha de ser selectivo para la oxidación del CO, de manera que la oxidación del hidrógeno no tenga lugar. Otras

reacciones que pueden darse son la water gas-shift (ecuación 2) y la metanación de CO y CO₂ (ecuaciones 4 y 5), afectando todas ellas a la composición final de la corriente gaseosa.



Aunque la metanación del CO también contribuye a reducir su concentración en la corriente gaseosa, tampoco resulta conveniente que ésta tenga lugar, ya que como se ve en la estequiometría de la reacción, el consumo de hidrógeno implicado es tres veces superior al consumo de CO, por lo que se reduciría considerablemente el flujo de hidrógeno.

1.4.- CATALIZADORES PARA PROX

La reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno es un proceso ampliamente estudiado desde hace años y puede encontrarse mucha bibliografía al respecto. Como en todo proceso catalítico, los investigadores buscan optimizar al máximo el proceso y reducir al mínimo los costes, y en esta búsqueda es primordial tener en cuenta la naturaleza del catalizador utilizado: la naturaleza del metal, el precursor y la naturaleza del soporte.

En general, un adecuado catalizador para la oxidación de PROX debe reunir los siguientes requisitos [32–34]:

- Alta actividad hacia la oxidación del monóxido de carbono
- Alta selectividad hacia la oxidación del CO en presencia de H₂, baja tendencia a la oxidación del hidrógeno

- Amplia rango de temperatura de reacción, ya que ésta tiene lugar entre el proceso de WGS y la celda de combustible
- Buena resistencia a la presencia de CO_2

En cuanto a la naturaleza del metal, podemos decir que todos los metales nobles (Pt, Ru, Pd, Rh) resultan activos para la oxidación del monóxido de carbono en mayor o menor extensión, además de otros metales Co, Ni, Fe, etc [34,35]. En la bibliografía [3], los catalizadores activos en PROX parecen clasificarse en tres grupos:

- Catalizadores soportados de Pt, Ru y Rh [30,31,33,34]
- Catalizadores soportados de Au [3,32,36]
- Catalizadores basados en óxidos de cobre-cerio [28,37]

Los catalizadores de platino son probablemente los más estudiados y los más prometedores para catalizar la oxidación selectiva del monóxido de carbono en presencia de hidrógeno en exceso [34,38], pero estos catalizadores presentan un importante inconveniente, su baja actividad a las bajas temperaturas que operan las pilas de combustibles [34], sobre los 80-100°C. Esta es una importante razón de peso, en vista a una extrapolación a nivel industrial, donde se busca optimizar al máximo el proceso completo de producción de una corriente de hidrógeno limpia, es decir, acoplar de forma sucesiva los distintos procesos implicados en un único sistema de reacción (esquema 1).



Esquema 1.1. Secuencia de reacciones necesarias para la obtención de una corriente de hidrógeno limpia.

Mariño y col. [38] llevaron a cabo un profundo estudio sobre la influencia del metal empleado (Cu, CO, Zn, Cr and Ni), así como de la naturaleza del soporte, y obtuvieron que el catalizador de cobre soportado sobre ceria es el que presentó mayor velocidad de

conversión de CO, reduciendo la concentración del mismo hasta 325 ppm a 157°C. También el equipo de Nguyen [31] estudió todos los catalizadores del grupo del platino (a excepción del osmio por su toxicidad) soportados sobre ceria, encontrando que el catalizador de Pt/CeO₂ resulta ser el más activo, además del más selectivo hacia la oxidación del CO en presencia de H₂, a 100°C.

Los catalizadores de rutenio, por otro lado, han sido bastante menos estudiados en este ámbito, posiblemente por su mayor coste económico. Además, aunque resultan ser muy selectivos hacia la oxidación del CO, parece que su actividad catalítica es bastante inferior a otros catalizadores [31]. Y es que, junto al rodio, presentan una gran tendencia a la metanación del CO (ecuación 4) [31], que como se ha indicado anteriormente, en términos globales no resulta conveniente debido al gran consumo de hidrogeno que lleva asociado.

Los catalizadores de oro se han presentado en los últimos años como una gran promesa para la eliminación del monóxido de carbono de las corrientes de hidrógeno producidas por los distintos procesos antes citados. Y es que, efectivamente los catalizadores de oro parecen mostrar una alta selectividad hacia la oxidación del CO en presencia de H₂ [38], y a bajas temperaturas bastante bajas. El problema que presentan es que se desactivan a mayor velocidad que otros catalizadores [39].

En los diferentes estudios que se van a presentar en este segundo bloque, se han utilizado catalizadores de platino y cobre-platino sobre alúmina. El platino es un metal nobel, y por tanto es altamente reactivo hacia la reacción de PROX. El cobre es incorporado al catalizador con el objetivo de reducir los inconvenientes que presentan los catalizadores de Pt, especialmente reducir las altas temperaturas necesarias para que la oxidación tenga lugar. Además, el cobre (que también es activo en la reacción de PROX) es un metal mucho más económico que el platino, por lo que puede ser incorporado en mayores concentraciones, reduciendo así los aspectos económicos de la síntesis del catalizador.

El motivo por el que la incorporación del cobre a un catalizador de platino mejora considerablemente su actividad parece estar en que la adsorción de las moléculas de oxígeno está más favorecida sobre el cobre que sobre el platino, evitando así la competencia

entre O_2 y CO por la adsorción sobre el Pt [2]. Además, la presencia de cobre ayuda a disminuir la temperatura a la que un catalizador de Pt es activo para la oxidación de CO, parámetro importante a la hora de ensamblar la reacción de PROX con la celda de combustible. Y por último, el cobre, que también es activo en la oxidación de CO, es mucho más económico que el platino, lo que permite que pueda ser incorporado en mayores cantidades sin aumentar considerablemente los costes.

1.5.- BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 1

- [1] Z. Mohamed, V.D.B.C. Dasireddy, S. Singh, H.B. Friedrich, The preferential oxidation of CO in hydrogen rich streams over platinum doped nickel oxide catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 180 (2016) 687–697. doi:10.1016/j.apcatb.2015.07.012.
- [2] T. Komatsu, M. Takasaki, K. Ozawa, S. Furukawa, A. Muramatsu, PtCu intermetallic compound supported on alumina active for preferential oxidation of CO in hydrogen, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 10483–10491. doi:10.1021/jp4007729.
- [3] O.H. Laguna, W.Y. Hernández, G. Arzamendi, L.M. Gandía, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Gold supported on CuOx/CeO₂ catalyst for the purification of hydrogen by the CO preferential oxidation reaction (PROX), *Fuel*. 118 (2014) 176–185. doi:10.1016/j.fuel.2013.10.072.
- [4] N. Mohajeri, G. Upadhyay, A. Gudmundsson, D. Assouline, J. Kämpf, J.L. Scartezzini, Effects of urban compactness on solar energy potential, *Renew. Energy*. 93 (2016) 469–482. doi:10.1016/j.renene.2016.02.053.
- [5] D.G. Karalis, D.I. Pantelis, V.J. Papazoglou, On the investigation of 7075 aluminum alloy welding using concentrated solar energy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 86 (2005) 145–163. doi:10.1016/j.solmat.2004.07.007.
- [6] Y. Cancino-Solórzano, A.J. Gutiérrez-Trashorras, J. Xiberta-Bernat, Analytical methods for wind persistence: Their application in assessing the best site for a wind farm in the State of Veracruz, Mexico, *Renew. Energy*. 35 (2010) 2844–2852. doi:10.1016/j.renene.2010.05.008.
- [7] Y. Cancino-Solórzano, J. Xiberta-Bernat, Statistical analysis of wind power in the region of Veracruz (Mexico), *Renew. Energy*. 34 (2009) 1628–1634. doi:10.1016/j.renene.2008.11.018.

- [8] A.G. Gotor, I. de la Nuez Pestana, C.A. Espinoza, Optimization of RO desalination systems powered by renewable energies., *Desalination*. 156 (2003) 351. doi:10.1016/S0011-9164(04)90031-8.
- [9] H.H. Rogner, R. Weijermars, Introduction to Energy Strategy Reviews theme issue ‘ Nuclear energy today & strategies for tomorrow’, *Energy Strateg. Rev.* 1 (2013) 219–220. doi:10.1016/j.esr.2013.01.005.
- [10] R.A. Voloshin, M. V. Rodionova, S.K. Zharmukhamedov, T. Nejat Veziroglu, S.I. Allakhverdiev, Review: Biofuel production from plant and algal biomass, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 17257–17273. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.07.084.
- [11] S.M. de Lima, R.C. Colman, G. Jacobs, B.H. Davis, K.R. Souza, A.F.F. de Lima, et al., Hydrogen production from ethanol for PEM fuel cells. An integrated fuel processor comprising ethanol steam reforming and preferential oxidation of CO, *Catal. Today*. 146 (2009) 110–123. doi:10.1016/j.cattod.2009.02.006.
- [12] Y.H. Kim, E.D. Park, H.C. Lee, D. Lee, Selective CO removal in a H₂-rich stream over supported Ru catalysts for the polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC), *Appl. Catal. A Gen.* 366 (2009) 363–369. doi:10.1016/j.apcata.2009.07.030.
- [13] F. Rosa, E. López, Y. Briceño, D. Sopeña, R.M. Navarro, M.C. Alvarez-Galván, et al., Design of a diesel reformer coupled to a PEMFC, *Catal. Today*. 116 (2006) 324–333. doi:10.1016/j.cattod.2006.05.061.
- [14] F. Joensen, J.R. Rostrup-Nielsen, Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells, *J. Power Sources*. 105 (2002) 195–201. doi:10.1016/S0378-7753(01)00939-9.
- [15] F. Auprêtre, C. Descorme, D. Duprez, Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts, *Catal. Commun.* 3 (2002) 263–267. doi:10.1016/S1566-7367(02)00118-8.
- [16] O.J. Kwon, S.M. Hwang, J.H. Chae, M.S. Kang, J.J. Kim, Performance of a miniaturized silicon reformer-PrOx-fuel cell system, *J. Power Sources*. 165 (2007) 342–346. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.11.074.
- [17] B. Rohland, V. Plzak, The PEMFC-integrated CO oxidation — a novel method of simplifying the fuel cell plant, *J. Power Sources*. 84 (1999) 183–186. doi:10.1016/S0378-7753(99)00315-8.
- [18] V. Galvita, K. Sundmacher, Cyclic water gas shift reactor (CWGS) for carbon monoxide removal from hydrogen feed gas for PEM fuel cells, *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 168–174. doi:10.1016/j.cej.2007.03.046.

- [19] C.G. Farrell, C.L. Gardner, M. Ternan, Experimental and modelling studies of CO poisoning in PEM fuel cells, *J. Power Sources*. 171 (2007) 282–293. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.07.006.
- [20] N. Fujiwara, K. Yasuda, T. Ioroi, Z. Siroma, Y. Miyazaki, Preparation of platinum-ruthenium onto solid polymer electrolyte membrane and the application to a DMFC anode, *Electrochim. Acta*. 47 (2002) 4079–4084. doi:10.1016/S0013-4686(02)00414-0.
- [21] J. Divisek, H.-F. Oetjen, V. Peinecke, V.M. Schmidt, U. Stimming, Components for PEM fuel cell systems using hydrogen and CO containing fuels, *Electrochim. Acta*. 43 (1998) 3811–3815. doi:10.1016/S0013-4686(98)00140-6.
- [22] B.J. Bowers, J.L. Zhao, M. Ruffo, R. Khan, D. Dattatraya, N. Dushman, et al., Onboard fuel processor for PEM fuel cell vehicles, *Int. J. Hydrogen Energy*. 32 (2007) 1437–1442. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.10.045.
- [23] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Mechanistic aspects of the selective methanation of CO over Ru/TiO₂ catalyst, *Catal. Today*. 181 (2012) 138–147. doi:10.1016/j.cattod.2011.05.030.
- [24] M. Boaro, M. Vicario, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, A comparative study of water gas shift reaction over gold and platinum supported on ZrO₂ and CeO₂–ZrO₂, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 272–282. doi:10.1016/j.apcatb.2008.11.010.
- [25] T.L. LeValley, A.R. Richard, M. Fan, The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 16983–17000. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.08.041.
- [26] P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, D.I. Kondarides, Water–gas shift activity of doped Pt/CeO₂ catalysts, *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 16–22. doi:10.1016/j.cej.2007.03.054.
- [27] T. Tabakova, V. Idakiev, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Effect of additives on the WGS activity of combustion synthesized CuO/CeO₂ catalysts, 2007. doi:10.1016/j.catcom.2006.05.032.
- [28] A. Martínez-Arias, D. Gamarra, M. Fernández-García, X.Q. Wang, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez, Comparative study on redox properties of nanosized CeO₂ and CuO/CeO₂ under CO/O₂, *J. Catal.* 240 (2006) 1–7. doi:10.1016/j.jcat.2006.02.026.
- [29] N. Bion, F. Epron, M. Moreno, F. Mariño, D. Duprez, Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: Advantages

- and drawbacks, *Top. Catal.* 51 (2008) 76–88. doi:10.1007/s11244-008-9116-x.
- [30] C.Y. Huang, Y.Y. Chen, C.C. Su, C.F. Hsu, The cleanup of CO in hydrogen for PEMFC applications using Pt, Ru, Co, and Fe in PROX reaction, *J. Power Sources*. 174 (2007) 294–301. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.09.017.
- [31] T.S. Nguyen, F. Morfin, M. Aouine, F. Bosselet, J.L. Rousset, L. Piccolo, Trends in the CO oxidation and PROX performances of the platinum-group metals supported on ceria, *Catal. Today*. 253 (2015) 106–114. doi:10.1016/j.cattod.2014.12.038.
- [32] Y. Hartadi, R. Behm, D. Widmann, Competition of CO and H₂ for Active Oxygen Species during the Preferential CO Oxidation (PROX) on Au/TiO₂ Catalysts, *Catalysts*. 6 (2016) 21. doi:10.3390/catal6020021.
- [33] K. Liu, A. Wang, T. Zhang, Recent advances in preferential oxidation of CO reaction over platinum group metal catalysts, *ACS Catal.* 2 (2012) 1165–1178. doi:10.1021/cs200418w.
- [34] S. Huang, K. Hara, A. Fukuoka, Green catalysis for selective CO oxidation in hydrogen for fuel cell, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 1060. doi:10.1039/b910696k.
- [35] A. Wootsch, C. Descorme, D. Duprez, Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria-zirconia and alumina-supported Pt catalysts, *J. Catal.* 225 (2004) 259–266. doi:10.1016/j.jcat.2004.04.017.
- [36] E. Quinet, L. Piccolo, F. Morfin, P. Avenier, F. Diehl, V. Caps, et al., On the mechanism of hydrogen-promoted gold-catalyzed CO oxidation, *J. Catal.* 268 (2009) 384–389. doi:10.1016/j.jcat.2009.09.019.
- [37] R. Kydd, D. Ferri, P. Hug, J. Scott, W.Y. Teoh, R. Amal, Temperature-induced evolution of reaction sites and mechanisms during preferential oxidation of CO, *J. Catal.* 277 (2011) 64–71. doi:10.1016/j.jcat.2010.10.009.
- [38] F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX), *Appl. Catal. B Environ.* 54 (2004) 59–66. doi:10.1016/j.apcatb.2004.06.008.
- [39] M.M. Schubert, M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, Correlation between CO surface coverage and selectivity/kinetics for the preferential CO oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ and Au/ α -Fe₂O₃: an in-situ DRIFTS study, *J. Power Sources*. 84 (1999) 175–182. doi:10.1016/S0378-7753(99)00314-6.

CAPÍTULO 2

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES PT/ AL_2O_3 , CU/ AL_2O_3 Y CU/PT/ AL_2O_3

ÍNDICE Capítulo 2:

	<u>Página:</u>
2.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	301
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	303
2.2.1. ANÁLISIS TEXTURAL: Fisisorción de N ₂	303
2.2.2. ANÁLISIS QUÍMICO: Fluorescencia de Rayos X	306
2.2.3. ANÁLISIS ESTRUCTURAL: DRX	306
2.2.4. REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA: TPR	308
2.3. BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 2:	310

En este segundo capítulo del bloque II se recoge la descripción de los métodos de síntesis utilizados para los distintos catalizadores empleados en los estudios de caracterización por espectroscopía infrarroja de adsorción, para la reacción de oxidación preferencial de CO (PROX). Se han empleado catalizadores monometálicos de platino o cobre y un catalizador combinado cobre-platino, utilizando alúmina como soporte en todos ellos. Además, en la síntesis de estos catalizadores se ha utilizado ácido acético como agente dispersante, y en el caso del catalizador monometálico de platino se ha estudiado la influencia de dicho agente dispersante en distintas proporciones.

2.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

Pensando nuevamente en la posterior aplicación industrial del proceso, se seleccionó un método de síntesis sencillo y rápido como la impregnación húmeda en rotavapor para la síntesis de todos los catalizadores, de manera que sea fácilmente reproducible a escala industrial.

En todos los catalizadores que aquí se presentan también se ha seleccionado alúmina comercial como soporte, en base a sus propiedades de alta superficie específica y porosidad, que favorecerán una mayor dispersión de la fase activa, lo cual potenciará la vida útil del catalizador. Según diversas publicaciones, la ceria resulta ser un soporte excelente en la reacción de PROX debido a la alta movilidad de los átomos de oxígeno, consecuencia de sus altas propiedades redox. El motivo por el que se va a utilizar alúmina, es precisamente porque sus propiedades redox son bastante inferiores, y esto permitirá observar en mejor medida el efecto de los metales.

Por otro lado, se han utilizado distintos metales como fase activa, platino y cobre. Señalar que algunos de los catalizadores que aquí se presentan han sido sintetizados por otros miembros del grupo, ya que como se ha indicado anteriormente, este trabajo de caracterización por FTIR surge para complementar resultados precedentes.

El catalizador monometálico de platino se ha sintetizado utilizando $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$ (Jonshon Matthey, 2,468%) como precursor, y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sasol) como soporte. Sobre el soporte comercial se añade la cantidad necesaria de disolución acuosa de la sal de platino correspondiente a un 2% en peso de platino. A continuación se añade el ácido acético (PANREAC) necesario para obtener en cada caso las relaciones $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{Pt}$ deseadas, diluido previamente con agua destilada hasta un volumen total de 12ml. La mezcla obtenida se lleva hasta sequedad en un rotavapor, y posteriormente se seca a 120°C durante 1h. Finalmente el sólido se calcina a 300°C , 8h con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. En el caso del catalizador monometálico de platino se han llevado a cabo la síntesis de diferentes catalizadores, modificando entre ellos la relación ácido acético/ platino utilizada. Se han utilizado relaciones $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{Pt}$ de 0, 0'5,1 y 2. De manera que el catalizador obtenido en cada caso será denominado $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-0Ac}$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-0,5Ac}$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1Ac}$ y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2Ac}$, respectivamente. Como veremos más adelante, la cantidad añadida de agente dispersante será objeto de estudio en el capítulo 3 de resultados.

El método de síntesis para el catalizador monometálico de cobre es similar al que se acaba de describir, pero conteniendo un 8% en peso de dicho metal, utilizando $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 98%) como precursor. A diferencia de los catalizadores de platino, sólo se ha sintetizado un catalizador de cobre, con una relación equimolecular de ácido acético/platino. Al catalizador obtenido se hará referencia como $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1Ac}$.

Mientras que para la síntesis del catalizador bimetalico de platino-cobre se sintetizó a partir del catalizador monometálico de platino, calcinación incluida (300°C , 8h), y a continuación se añadió el precursor de cobre (8% en peso) repitiendo el mismo método de impregnación y calcinación arriba descritos. La relación ácido acético/platino utilizada en la síntesis del catalizador bimetalico es 1. Al catalizador resultante se le denominará $\text{Cu}/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1Ac}$.

La γ -alúmina (Sasol) utilizada como soporte en los distintos catalizadores se presenta como esferas de 2,5mm de diámetro. Dichas esferas son sometidas a un proceso de molienda a 450 rpm durante 20min, y el polvo recogido es tamizado posteriormente, seleccionándose la fracción recogida entre 100-200 μm . Para la molienda se utilizó un

molino planetario de bolas Retsch PM100, con bolas de 10 mm de diámetro de zirconita (50 bolas), y un jarro de 250 ml del mismo material.

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La caracterización de los catalizadores, como ya se ha dicho anteriormente, resulta indispensable en ocasiones para comprender y justificar las observaciones experimentales que se observan al someter a los mismos a los diferentes estudios que sobre ellos se llevan a cabo. Dependiendo de la reacción catalítica en la que un determinado catalizador va a ser empleado, los requerimientos en cuanto a sus propiedades serán diferentes. Pero en líneas generales, en el caso de catalizadores para reacciones heterogéneas como la que nos atañe en este caso, se busca que el catalizador posea una elevada superficie específica, que dé lugar a una buena dispersión de las partículas metálicas, lo que se traduce en número de sitios activos para que la reacción tenga lugar, así como, con un tamaño de poro considerable que facilite la entrada de los reactivos gaseosos.

Los distintos catalizadores sintetizados de platino, cobre y cobre-platino han sido caracterizados por diversas técnicas para conocer la superficie específica, el volumen y tamaño de sus poros, el dominio cristalino de sus partículas metálicas y la estabilidad térmica de las distintas fases en las que pueden presentarse dichos metales.

2.2.1. ANÁLISIS TEXTURAL: Fisisorción de N₂

A través de las isotermas de adsorción de nitrógeno a -196°C, representadas en la figura 2.1. para todos los catalizadores utilizados en este bloque, podemos determinar en primer lugar de cualitativa que todos ellos presentan isotermas tipo IV, características de sólidos mesoporosos, según la clasificación de la IUPAC [1], con ciclos de histéresis tipo H3 característicos de sólidos constituidos por aglomerados o agregados de partículas con tamaño y forma no homogéneas [2]. En la figura 2.1.A se han representado los catalizadores monometálicos de platino sintetizados con distintas relaciones de ácido acético/platino.

Parece que la incorporación de dicho compuesto orgánico modifica ligeramente la porosidad del catalizador, ya que se observa un descenso de la cantidad de gas adsorbido, así como un leve estrechamiento del ciclo de histéresis. Esta observación concuerda con un menor valor de área superficial.

Al comparar los catalizadores de Pt con distintas cantidades de ácido acético se puede justificar en base a los restos orgánicos procedentes de la descomposición del ácido cítrico, resto de carbono, estén obstruyendo los poros y x eso la superficie disminuye. Por otro lado el efecto quelato contribuye a aumentar el tamaño de los poros.

Si comparamos las isothermas correspondientes a los catalizadores con distinta fase metálica (figura 2.1.B) podemos ver que a pesar de tratarse de sólidos mesoporosos, con el mismo tipo de bucle de histéresis, el catalizador de cobre presenta un ciclo más estrecho que el catalizador de platino, y disminuye la cantidad de gas adsorbido, lo cual está relacionado con un descenso de la porosidad. Hay que tener en cuenta la carga metálica de los catalizadores, un 2% en el caso del Pt y un 8% en el de Cu, que de alguna manera repercute en disminuir la porosidad de los mismos.

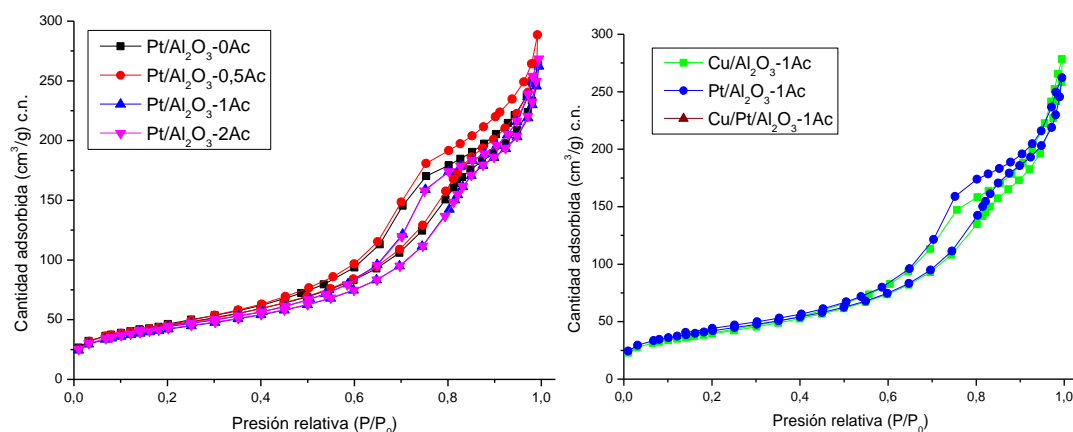


Figura 2.1. Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno (-196°C) de todos los catalizadores sintetizados. A) Isothermas correspondientes a los catalizadores monometálicos de Pt con distintas cantidades de ácido acético y B) isothermas del catalizador monometálico de cobre y del catalizador bimetálico Cu/Pt.

Nuevamente se recurre a la Fisisorción de nitrógeno para determinar las propiedades texturales de los catalizadores sólidos. Se utiliza el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) para la determinación de la superficie específica, y el método BJH (Barret, Joyner y Halenda) aplicado en la desorción, para conocer los valores de volumen y tamaño de poro. En la tabla 2.1 se recogen los valores determinados para los distintos catalizadores que van a ser estudiados en este segundo bloque. Por un lado se observa que la superficie BET disminuye al aumentar el contenido en acético utilizado en la síntesis de los catalizadores monometálicos de platinos, la igual que ocurre con el tamaño poro, mientras que el volumen del mismo no se ve afectado. Estos datos corroboran las observaciones anteriores en las isotermas. Por otro lado, no parece que la incorporación de cobre lleve asociada una modificación de los citados parámetros.

Tabla 2.1. Parámetros texturales obtenidas para los catalizadores Pt/Al₂O₃-xAc (con distintas cantidades de ácido acético), Cu/Al₂O₃-1Ac y Cu/Pt/Al₂O₃-1Ac.

Catalizador	S_{BET} (m²/g)	$V_{mesoporo}$ (BJH)(cm³/g)	T_{poro} (nm)
Al₂O₃-1Ac	158,7	0,31	6,9
Pt/Al₂O₃-0Ac	161	0,41	7,4
Pt/Al₂O₃- 0,5Ac	158,7	0,45	7,6
Pt/Al₂O₃-1Ac	151,1	0,41	8,6
Pt/Al₂O₃-2Ac	152,6	0,42	8,9
Cu/Al₂O₃-1Ac	141,5	0,40	8,9
Cu/Pt/Al₂O₃-1Ac	152	0,41	7,6

2.2.2. ANÁLISIS QUÍMICO: Fluorescencia de Rayos X

Se ha determinado el porcentaje en peso experimental de la fase metálica en cada uno de los catalizadores sintetizados, a través de la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX). Como puede apreciarse en la tabla 2.2., los porcentajes de Pt medidos son muy próximos al valor nominal, 2%, en todas las muestras.

Tabla 2.2. Composición de los catalizadores Pt/Al₂O₃-xAc (con distintas cantidades de ácido acético), Cu/Al₂O₃-1Ac y Cu/Pt/Al₂O₃-1Ac.

Catalizador	%Pt	%Cu
Al₂O₃-1Ac	0	0
Pt/Al₂O₃-0Ac	2,01	0
Pt/Al₂O₃- 0,5Ac	2,94	0
Pt/Al₂O₃-1Ac	1,98	0
Pt/Al₂O₃-2Ac	2,4	0
Cu/Al₂O₃-1Ac	0	9,67
Cu/Pt/Al₂O₃-1Ac	2,5	9,02

2.2.3. ANÁLISIS ESTRUCTURAL: DRX

Haciendo uso de la difracción de rayos X podemos estudiar el grado de cristalinidad de los sólidos sintetizados, y en el caso de que éste sea importante, llegar a determinar un tamaño aproximado de los cristales que lo conformen. Al observar los difractogramas obtenidos para cada uno de los catalizadores de platino (figura 2.2) no se observan picos de

difracción correspondientes a ninguna fase de platino, solamente se distinguen picos atribuidos al soporte (31.85° , 37.54° , 39.28° , 45.67° , 56.75° , 60.56° , 66.62° y 84.47°), estructura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 00-050-0741). Se ha adjuntado en la gráfica un patrón de difracción de la alúmina calcinada, con y sin acético, para mostrar más fácilmente que los perfiles son idénticos en todos los casos. Este hecho puede ser debido al reducido tamaño de las partículas metálicas de platino, que haga que sean imperceptibles por esta técnica.

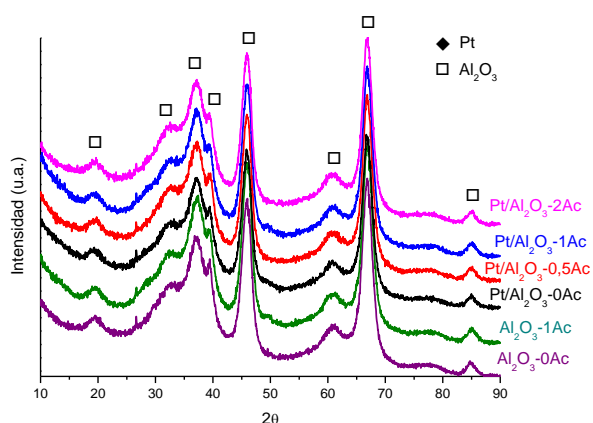


Figura 2.2. Difractogramas de rayos X para los catalizadores monometálicos de platino sobre alúmina con distintas relaciones Ácido acético: Pt utilizadas en la síntesis.

Por otra parte, en la figura 2.3.A se ha representado el difractograma del catalizador monometálico de cobre junto con el correspondiente al soporte con y sin ácido acético. Como puede verse, al igual que en el catalizador monometálico de platino, no se identifican los picos correspondientes a ninguna fase de cobre posiblemente porque el tamaño de partícula sea muy pequeño para ser detectado por DRX o porque estén solapados por los picos correspondientes a la alúmina (JCPDS 00-050-0741). En cambio, en el catalizador bimetalico cobre/platino sí se aprecian picos (35.55° , 38.73° , 38.97° y 48.74°) correspondientes al óxido de cobre II (JCPDS 00-041-0254), como se ha señalado en la figura 2.3B. Hay que tener en cuenta que el catalizador bimetalico ha sufrido dos procesos de calcinación, lo cual muy probablemente ha contribuido a la sinterización de las partículas

metálicas y es por ello que en este caso sí pueden apreciarse los picos de difracción del CuO. No ocurre igual con el platino porque este se encuentra en menor proporción (sólo un 2%). El pequeño tamaño de los picos característicos del CuO impide la determinación del dominio cristalino por Scherrer. Por lo que sólo podemos afirmar entonces que los cristales de platino (en todos los catalizadores) y de cobre en el catalizador monometálico se encuentran por debajo del límite de detección de equipo, mientras que los cristales de cobre en el catalizador bimetalico se encuentran por encima del mismo.

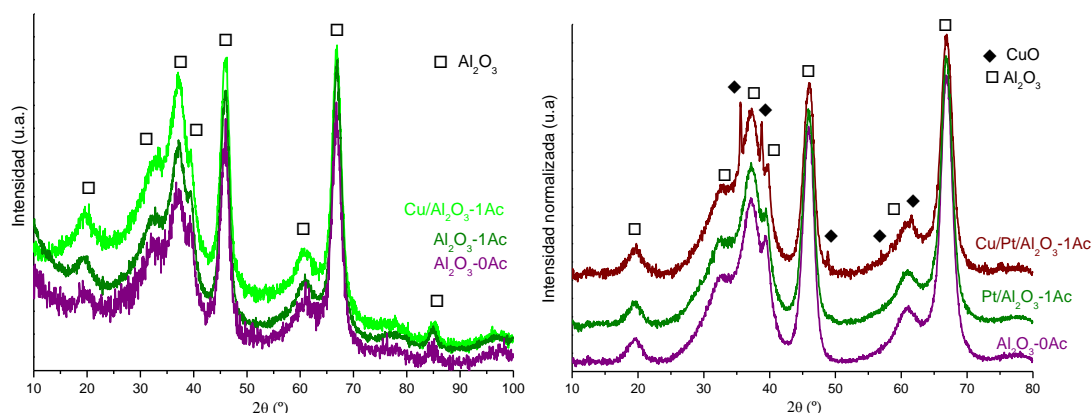


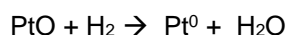
Figura 2.3. Difractogramas de difracción de rayos x del catalizador Cu/Al₂O₃-1Ac (verde claro), del catalizador bimetalico Cu/Pt/Al₂O₃-1Ac (marrón) y del soporte impregnado con acético Al₂O₃-1Ac (verde oscuro) y sin acético Al₂O₃ (morado).

2.2.4. REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA: TPR

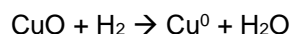
A través de las experiencias de reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR) podemos observar la estabilidad térmica de las distintas fases del metal y estimar la cantidad de material reducible que compone el catalizador.

En los perfiles de TPR correspondientes a los catalizadores monometálicos de platino (figura 2.4.A) se observan dos picos sobre 200 y 340°C correspondientes al consumo de H₂. El primero de los picos se corresponde con el consumo de hidrógeno asociado a la reducción del metal a su estado fundamental (ecuación 1), mientras que el pico a más alta

temperatura está relacionado con la reducción de restos de carbono, procedentes en su mayor parte del ácido acético. En la figura 2.4B se muestran los perfiles de TPR del catalizador monometálico de cobre y del catalizador bimetalico Cu/Pt. En el catalizador monometálico se observa un único pico de consumo de hidrógeno, centrado a 224°C, correspondiente a la reducción del CuO (ecuación 2). Este máximo está desplazado hacia mayores temperaturas por la presencia de platino en el catalizador bimetalico, cuyo máximo de reducción se centra en 270°C. Además, se observa que el área bajo la curva es bastante más ancha, indicativo de que en este caso tienen lugar un mayor número de procesos de reducción, que requieren un mayor consumo de hidrógeno y un rango mayor de temperaturas. Hay que considerar que es muy probable que la presencia de estos dos metales de forma conjunta dé lugar a la formación de aleaciones platino/cobre, caracterizadas por distintas temperaturas de reducción. En la tabla 2.3. se han recogido los porcentajes de reducibilidad calculados para cada catalizador.



Ecuación 1



Ecuación 2

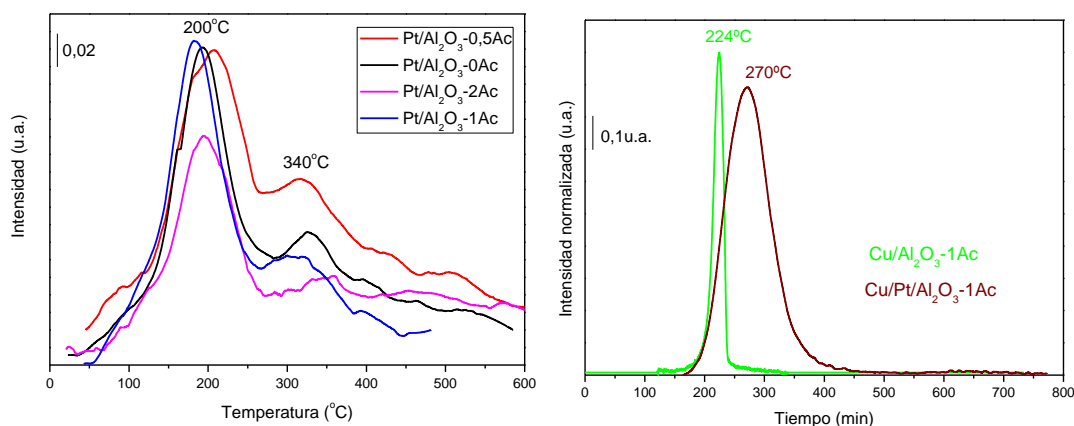


Figura 2.4. Perfil de TPR de A) los catalizadores monometálicos de platino Pt/Al₂O₃-xAc con distintas cantidades de ácido acético añadidas y B) del catalizador monometálico Cu/Al₂O₃-1Ac y del catalizador bimetalico Cu/Pt/Al₂O₃-1Ac.

Tabla 2.3. Porcentajes de Reducibilidad obtenidos para los distintos catalizadores monometálicos de platino sintetizados con diferentes relaciones de ácido acético, monometálico de cobre y bimetalico cobre/platino.

<i>Catalizador</i>	<i>% Reducibilidad</i>
<i>Pt/Al₂O₃-0Ac</i>	265
<i>Pt/Al₂O₃-0,5Ac</i>	170
<i>Pt/Al₂O₃-1Ac</i>	273
<i>Pt/Al₂O₃-2Ac</i>	288
<i>Cu/Al₂O₃-1Ac</i>	194
<i>Cu/Pt/Al₂O₃-1Ac</i>	84

2.3. BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 2:

- [1] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J.P. Olivier, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), App.Chem. 87 (2015) 1051–1069.
- [2] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, Catal. Today. 41 (1998) 207–219.

CAPÍTULO 3

ESTUDIOS POR ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA DE CATALIZADORES PT/ AL_2O_3 Y PT/CU/ AL_2O_3

ÍNDICE Capítulo 3:**Página:**

3.1. EFECTO DEL USO DE ÁCIDO ACÉTICO EN LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE Pt/Al ₂ O ₃	316
3.1.1. Descripción de la superficie tras la activación	317
3.1.2. Caracterización de la superficie por adsorción de CO	324
3.2. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE ACTIVACIÓN	329
3.2.1. Catalizador Pt/Al ₂ O ₃ -1Ac	331
3.2.2. Catalizador Cu/Al ₂ O ₃ -1Ac	335
3.2.3. Catalizador Cu/Pt/Al ₂ O ₃ -1Ac	337
3.3. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE REDUCCIÓN SOBRE LA ADSORCIÓN DE CO	339
3.3.1. Catalizador Pt/Al ₂ O ₃ -1Ac	339
3.3.2. Catalizador Cu/Al ₂ O ₃ -1Ac	343
3.3.3. Catalizador Cu/Pt/Al ₂ O ₃ -1Ac	345
3.4. CONCLUSIONES GENERALES DEL CAPITULO	348
3.5. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 3	350

En este capítulo, se presentan los resultados más relevantes de los estudios por espectroscopía infrarroja de adsorción de monóxido de carbono, sobre catalizadores de platino y/o cobre soportados sobre alúmina para la reacción de PROX. Estos análisis surgen como continuación de trabajos previos del grupo de investigación, ante la necesidad de dar explicación a determinados hechos experimentales. Es por ello que nuevamente se recurre a la espectroscopía infrarroja como técnica analítica para el estudio y caracterización de catalizadores sólidos en el ámbito de la catálisis heterogénea.

Los resultados que se expondrán a continuación se dividen en dos partes. En primer lugar se recoge un estudio realizado sobre una serie de catalizadores monometálicos de platino, en cuyo proceso de síntesis se ha utilizado ácido acético como agente dispersante, empleando distintas relaciones ácido acético/Pt para determinar la cantidad óptima a utilizar. Y un segundo estudio más amplio, que abarca catalizadores monometálicos de platino, monometálicos de cobre y catalizadores bimetalicos de cobre/platino, con los que se pretende finalmente determinar la influencia que tiene la adición de cobre a un catalizador de platino. Se mostrará en primer lugar cómo repercute en el estado de la superficie el método de activación al que son sometidos los catalizadores antes de la propia adsorción de CO, ensayando distintos procesos de reducción sobre cada uno de los catalizadores anteriormente nombrados, y analizando el estado de la superficie tras aplicar cada uno de ellos. Y a continuación, los catalizadores (activados por cada uno de esos métodos) serán sometidos a procesos de adsorción a temperatura ambiente, utilizando CO como molécula sonda, con el objetivo de determinar cómo repercute en la propia adsorción del CO el método de reducción empleado.

Todos los catalizadores se han preparado usando alúmina comercial como soporte y se ha añadido un agente orgánico (ácido acético) como dispersante. Se ha preparado además un catalizador Pt/Al₂O₃ sin usar ácido acético para determinar el efecto del mismo. En todos los casos se ha usado la misma carga metálica, un 2% en el caso del platino y un 8% en el caso del cobre.

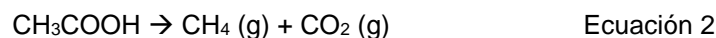
Los experimentos aquí presentados se han llevado a cabo con el equipo FTIR en estático, descrito previamente en el apartado de las *“Técnicas experimentales de caracterización”*.

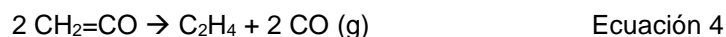
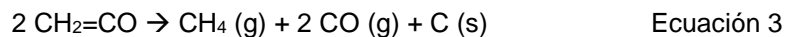
3.1. EFECTO DEL USO DE ÁCIDO ACÉTICO EN LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE Pt/Al₂O₃

A lo largo de este trabajo se ha hablado ya de la importancia que tiene conseguir una buena dispersión del metal en catalizadores sólidos para la catálisis heterogénea. Es por ello que los metales tienden a soportarse sobre alúmina, sílice o titania, materiales que presentan una levada superficie específica y que favorecen la dispersión de las partículas metálicas. Pero en la búsqueda de conseguir el “catalizador perfecto” continúan investigándose nuevas alternativas que ayuden a mejorar dicha dispersión. Se investigan nuevos métodos de síntesis, que abarcan desde el procedimiento por el que se adiciona el metal al soporte o los tratamientos térmicos a los que se someten los catalizadores (velocidad y temperatura de calentamiento, atmósfera oxidante/reductora/inerte) una vez preparados. Además, la adición de compuestos orgánicos que ayuden a obtener distribuciones homogéneas de las partículas metálicas sobre el soporte, también está siendo objeto de estudio.

En nuestro caso, se ha usado ácido acético debido a sus propiedades dispersantes. Los iones acetato forman un complejo tipo quelato que interacciona con las partículas metálicas a través de los grupos carboxilos, impidiendo así su sinterización [1].

Sin embargo, hay que tener en cuenta que tras la síntesis, el catalizador será sometido a un proceso térmico, durante el cual dicho ácido acético puede sufrir procesos de deshidratación o descarboxilación [2] e influenciar el estado “final” del sólido. La descomposición térmica del ácido acético fue descrita por Bamford y Deward [3] (entre 500 y 900°C) de acuerdo a la siguiente secuencia de reacciones, dando lugar a diversos productos como metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), agua (H₂O), monóxido de carbono (CO), carbono (C) y etileno (C₂H₄).





En la secuencia de reacciones aparece el carbono gráfico como uno de los productos de descomposición. La formación de capas carbonáceas, a partir del mismo, empieza a desarrollarse conforme se aumenta la temperatura, de manera que cuando se alcanzan los 400°C se obtiene una capa gráfica sobre la superficie. A temperaturas inferiores a ésta, y en presencia de H₂, estas capas carbonáceas parcialmente hidrogenadas dan lugar a la formación de especies CH_x, que pueden modificar las propiedades catalíticas del platino [4].

Parece obvio por tanto, determinar la cantidad de ácido acético óptima para obtener una buena dispersión metálica y evaluar cómo afecta la presencia del mismo, o de las especies formadas a partir de él, al estado de la superficie. Para ello, se han preparado catalizadores de Pt (2% en peso) usando diferentes relaciones molares CH₃COOH (1M): Pt (0, 0'5, 1 y 2) y, tras someterlos al mismo proceso de activación, se caracterizaron mediante la adsorción de CO a temperatura ambiente seguida por FTIR. La nomenclatura utilizada para los catalizadores a partir de ahora será Pt/Al₂O₃-0Ac, Pt/Al₂O₃-0'5Ac, Pt/Al₂O₃-1Ac, Pt/Al₂O₃-2Ac en la que se incluye la relación ácido: metal usada en la síntesis. Además, se preparó un soporte de alúmina tratada con acético (utilizando la misma cantidad de acético que en el catalizador Pt/Al₂O₃-1Ac) para comparar.

3.1.1. Descripción de la superficie tras la activación

Todos los catalizadores se han sometido a un proceso de activación en atmósfera de hidrógeno, a 200°C durante 3h, para asegurar la completa reducción del metal. Este pretratamiento es similar al usado en estudios de actividad catalítica en la reacción de PROX [5] y la evolución de la superficie se ha seguido mediante FTIR.

Los espectros obtenidos en el caso del sólido preparado sin el uso de ácido acético (Pt/Al₂O₃-0Ac) se muestran en la figura 3.1. En el espectro inicial, tomado a temperatura ambiente (espectro rojo figura 3.1) antes de iniciar el tratamiento térmico se observan bandas a 1648, 1550, 1390 y 1066 cm⁻¹. La banda sobre 1648 cm⁻¹ puede asignarse al modo de flexión (δ_{HOH}) de agua adsorbida en la superficie [6,7] corroborado por la presencia de una banda ancha e intensa en la región entre 3500-3000 cm⁻¹ (no mostrado). Por otro lado, las bandas a 1550, 1390 y 1066 cm⁻¹ se atribuyen a las vibraciones de tensión $U_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $U_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ y $U(\text{CO})$, respectivamente, de especies carbonato [6–10]. La presencia de estas especies puede deberse a la interacción del dióxido de carbono atmosférico con los hidroxilos de la superficie durante el proceso de calcinación en aire del catalizador, de acuerdo a los estudios L.H.Little [11].

Durante el de calentamiento en atmósfera de H₂ (figura 3.1, espectros b-h) se observa la progresiva disminución en la intensidad de todas las bandas anteriores, aunque no llegan a desaparecer completamente. Se ha querido destacar la evolución de la banda a 1066 cm⁻¹ durante el proceso de activación, donde podemos observar un ligero desplazamiento de la frecuencia de la misma hacia menores números de onda conforme aumenta la temperatura y disminuye la intensidad. Esto puede estar relacionado con la presencia de diferentes especies carbonato, con diferente estabilidad térmica y/o reactividad frente al hidrógeno [12].

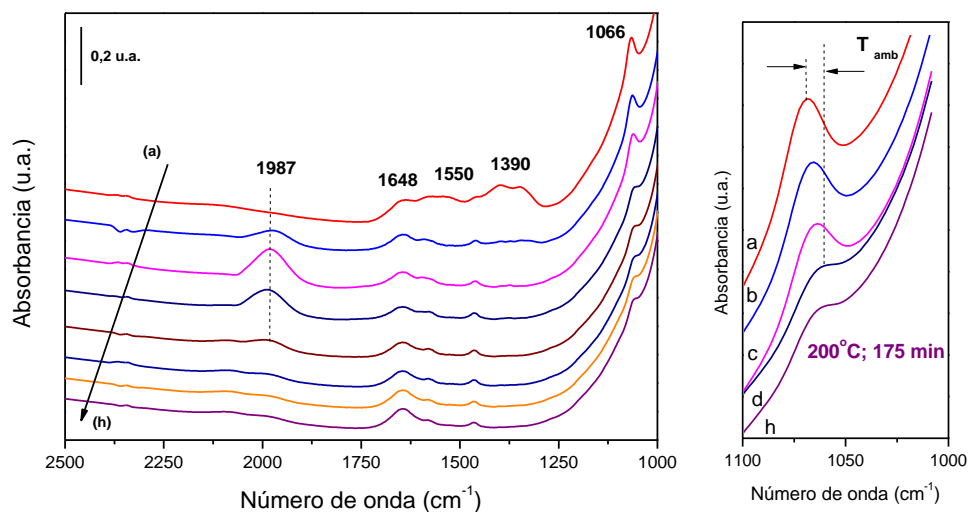


Figura 3.1. Evolución de los espectros durante el calentamiento en el proceso de activación en atmósfera de H_2 para el catalizador Pt/Al_2O_3-0Ac . Espectros a) temperatura ambiente, b) $100^\circ C$, c) $150^\circ C$, d) $200^\circ C$, e) 50 min a $200^\circ C$, f) 100 min a $200^\circ C$, g) 150 min a $200^\circ C$ y h) 175 min a $200^\circ C$.

La evolución del área de banda de vibración de tensión U_{CO} de dichos carbonatos (1066 cm^{-1}) durante el proceso de activación se ha representado en la figura 3.2, donde además se ha incluido el perfil de temperatura para facilitar la comprensión de la misma. Puede observarse que a medida que aumenta la temperatura, la banda va disminuyendo progresivamente, siendo esta disminución más acusada en el rango de temperaturas entre $150^\circ C$ y $200^\circ C$ (al igual que la modificación de la frecuencia). Este hecho apoya la idea de la presencia de diferentes tipos de carbonatos con diferentes estabilidades térmicas y/o reactividades con el hidrógeno. La descomposición de los carbonatos en presencia de hidrógeno a bajas temperaturas, incluso a temperatura ambiente, ya ha sido estudiada anteriormente [7].

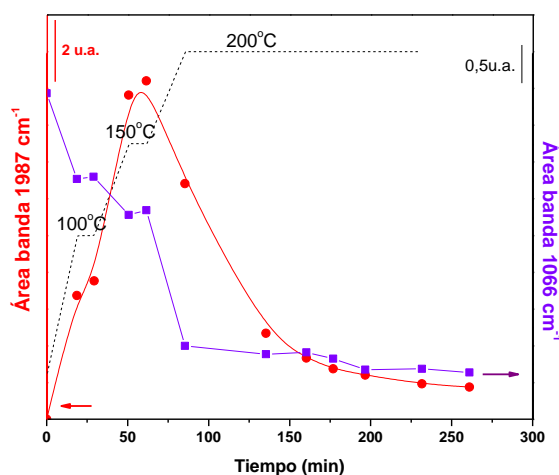


Figura 3.2. Evolución del área de la banda a 1066 cm^{-1} (morado) y de la banda de carbonilo a 1987 cm^{-1} (rojo) durante la etapa de activación del catalizador Pt/Al_2O_3-0Ac .

Paralelamente a la disminución de las bandas debidas a los carbonatos se observa la aparición de una banda a 1987 cm^{-1} atribuida a CO adsorbido sobre clusters [13] o sobre partículas muy pequeñas de Pt [14]. La formación de carbonilos de Pt a partir de especies carbonato superficiales en muestras tratadas en atmósfera de hidrógeno ha sido previamente observada por Meunier y col.[12]. Hay que decir que la intensidad de esta banda aumenta hasta que la temperatura alcanza los 150°C , y posteriormente, a pesar de que las bandas de carbonatos continúan disminuyendo, los carbonilos desaparecen, probablemente debido a la estabilidad térmica de dichas especies.

Los espectros iniciales para el conjunto de catalizadores sintetizados con ácido acético ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.5\text{Ac}$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Ac}$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Ac}$) muestran las mismas bandas que se recogen en los espectros anteriores para el catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0\text{Ac}$, a excepción de un par de bandas nuevas sobre 1577 y 1458 cm^{-1} (figura 3.3), que están ausentes en el espectro del catalizador preparado sin acético. De acuerdo a ello y a los datos bibliográficos [15] podemos atribuir estas bandas a las vibraciones de tensión de las especies acetato.

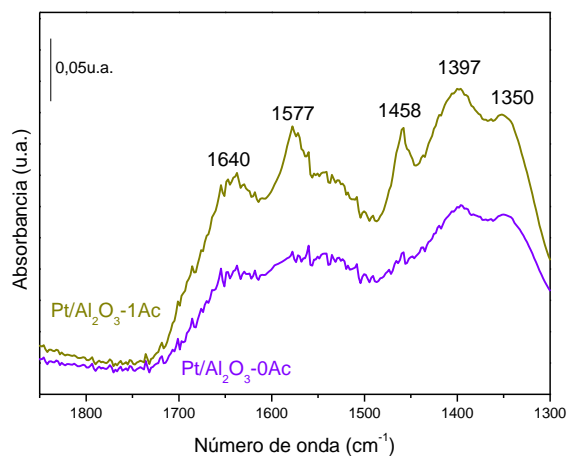


Figura 3.3. Espectros de superficie antes de activar para el catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0\text{Ac}$ (morado) y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Ac}$ (verde).

Si analizamos la evolución de los espectros durante el aumento de temperatura en el proceso de reducción del catalizador, se observa la aparición de una banda poco intensa en torno a 1987 cm^{-1} a partir de los 100°C , (figura 3.4.A). Como hemos dicho anteriormente, dicha banda es debida a la presencia de CO adsorbido clusters [13] o partículas muy pequeñas de Pt [14], lo que indica que durante el tratamiento térmico se está produciendo CO. El CO puede producirse a partir de los carbonatos superficiales en presencia de hidrógeno [13], aunque también la descomposición de las especies acetato pueden producirlo (ecuaciones 2 y 3) [3]. La detección de esta banda correspondiente a la adsorción de CO sobre la superficie, a pesar de encontrarnos en el proceso de reducción, se explica porque dicho monóxido de carbono es un producto de descomposición tanto del ácido acético [3], como se ha señalado anteriormente, como de las especies carbonáceas que hay inicialmente adsorbidas en la superficie [13]. Su frecuencia de vibración $\nu_{\text{C-O}}$ por debajo de 2100 cm^{-1} nos indica que el metal está completamente reducido [16]. Además, una frecuencia de vibración tan baja es indicativo de una fuerte debilitación del enlace C-O como consecuencia de una gran densidad electrónica sobre las partículas metálicas, que hace que la retrodonación del metal hacia el orbital antienlazante (π^*) del CO sea muy importante. En la figura 3.4.A se muestra la evolución en el tiempo de los espectros durante la activación en atmósfera de H_2 para el catalizador Pt/ Al_2O_3 -1Ac a modo de ejemplo. Se observa que la banda crece hasta alcanzar los 150°C , y empieza a disminuir cuando la temperatura sube a 200°C , continuando esta tendencia hasta prácticamente desaparecer durante el tiempo que está en isoterma a esta temperatura.

Para corroborar que el CO procede de las especies acetato, se ha sometido al soporte tratado con acético (Al_2O_3 -1Ac) al mismo tratamiento que el catalizador. La ausencia de metal impide la adsorción del CO en la superficie, y por tanto, la observación de la banda a 1987 cm^{-1} , pero la producción de CO se detecta en los espectro de los gases dentro de la celda (figura 3.4.B).

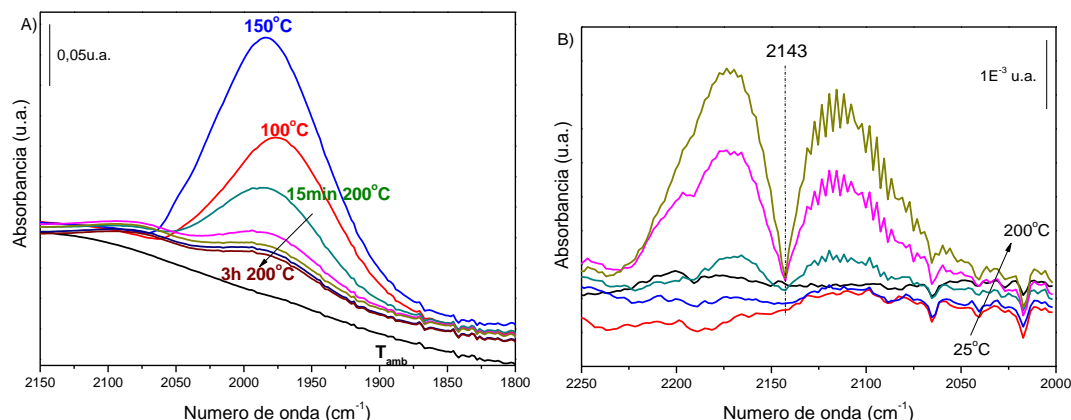


Figura 3.4. A) Evolución de los espectros superficiales durante el proceso de activación para el catalizador de Pt/Al₂O₃-1Ac en la región entre 2100-1850 cm⁻¹, siendo: 25°C (negro), 15 min a 100°C (rojo), 15min a 150°C (azul), de 15min a 3h a 200°C (de verde a marrón). B) evolución de los espectros de la fase gas en el soporte Al₂O₃-1Ac.

Volviendo al caso del catalizador, se observa que cuando se alcanzan los 200°C y la banda a 1987 cm⁻¹ comienza a disminuir, no se detecta en la fase gas un aumento del monóxido de carbono, esto nos induce a pensar en la posible disociación de las moléculas de CO sobre las partículas de Pt. Lo cual producirá especies "C" y "O" sobre la superficie. De forma paralela, se observa en los espectros de la fase gas la aparición de una banda a 3016 cm⁻¹ que confirma la formación de metano [17]. Estas observaciones nos hacen pensar en una descomposición del CO adsorbido por efecto de la temperatura generando fragmentos C* que se hidrogenan dando metano. Este hecho ha sido previamente observado por otros autores [14]. En la figura 3.5 se ha representado, a modo de ejemplo, la evolución de dicha banda para el catalizador Pt/Al₂O₃-1Ac, aunque su aparición se detecta durante la activación de todos los catalizadores. Además, como se ha indicado anteriormente, el CH₄ es uno de los productos de descomposición térmica del ácido acético, resultando otra fuente de producción de este hidrocarburo gaseoso. Finalmente, los carbonatos observados también originan metano al descomponerse en temperatura y presencia de hidrógeno como uno de los productos de descomposición.

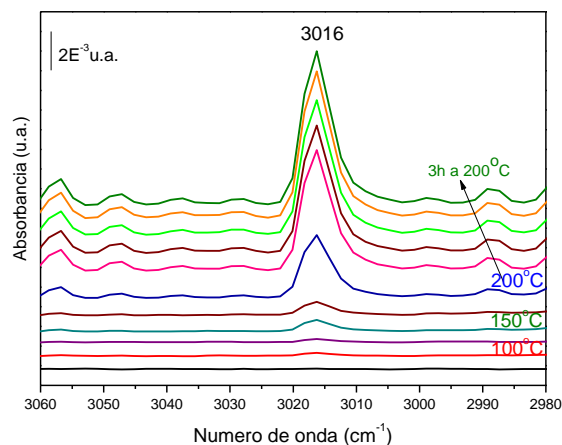


Figura 3.5. Evolución de los espectros de la fase gaseosa durante el proceso de activación para el catalizador de Pt/Al₂O₃-1Ac.

Hemos comprobado que existe una relación directa entre la cantidad de metano producido, cuantificado a través de la altura de la banda a 3016 cm⁻¹ en los espectros de la fase gas (figura 3.6 superior) y la cantidad de ácido acético utilizada en la síntesis de los catalizadores. En la gráfica podemos observar que la cantidad de metano producida sigue la misma tendencia (Pt/Al₂O₃-0.5Ac < Pt/Al₂O₃-1Ac < Pt/Al₂O₃-2Ac) que la cantidad de ácido acético utilizada en la síntesis de los catalizadores, y aunque también se observa metano en el caso del catalizador Pt/Al₂O₃-0Ac, es mucho menor que en el resto de catalizadores. Tengamos en cuenta que el metano producido en cada proceso de activación no es más que una medida, indirecta y cualitativa, de la cantidad de carbono superficial producido por la disociación, y que parte de este CO procede de la descomposición de los resto de acetatos procedentes de la síntesis (además de los carbonatos). Se observa que la banda de metano continúa creciendo durante todo el proceso, incluso después de haberse desorbido todo el CO (desaparición de la banda a 1987 cm⁻¹), porque sigue habiendo C* en la superficie

Se ha estudiado igualmente el área de la banda de carbonilos formada en cada caso (figura 3.6 inferior), lo que daría una medida de la cantidad de CO formada. Se observa que el área de la banda de carbonilos sigue la misma tendencia que la cantidad de acético usada

en la síntesis, lo que apunta a que el CO procede de la descomposición de los acetatos. Se observa además que la formación de metano se inicia simultáneamente a la desaparición de los carbonilos, de acuerdo a la idea de una disociación e hidrogenación de estas especies como mecanismo de formación del metano.

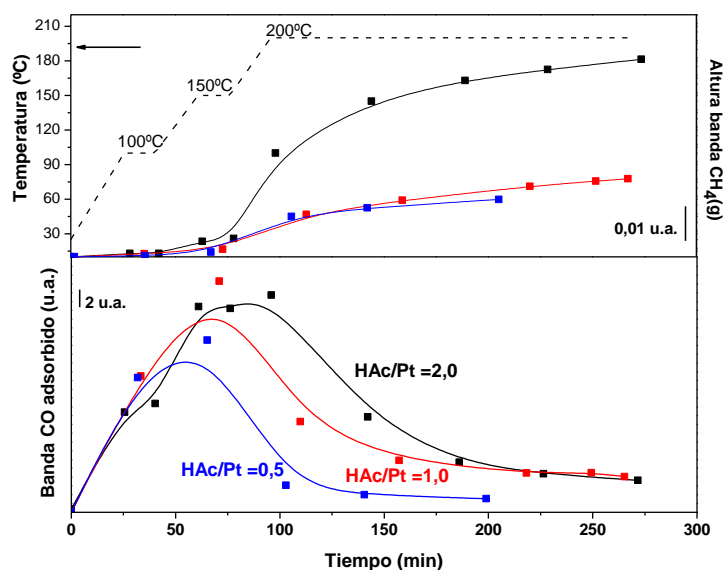
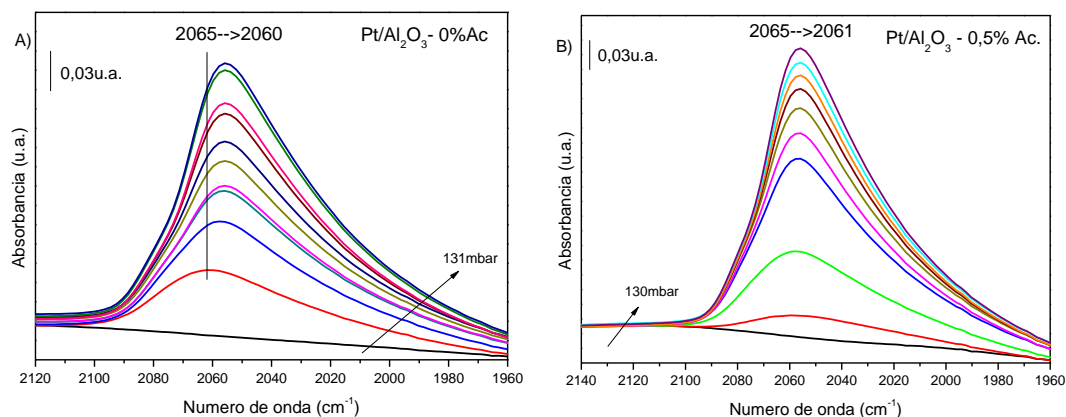


Figura 3.6. Evolución de la altura de la banda de metano en la fase gas (3016 cm^{-1}) y perfil de temperatura (arriba), y evolución del área de carbonilo (abajo, región $2150\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$) durante el proceso de activación de los catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con distintas cantidades de ácido acético utilizada en la síntesis.

3.1.2. Caracterización de la superficie por adsorción de CO

Una vez descrita la superficie tras el proceso de reducción de los catalizadores ($200^\circ\text{C}/3\text{h}$), se recurre a la adsorción de CO como molécula sonda para la caracterización de las distintas superficies catalíticas e intentar determinar si hay una influencia de la cantidad de ácido acético utilizada en la síntesis sobre el estado final de la superficie.

El análisis de los espectros nos muestra que en todos los casos, con independencia de la cantidad de ácido acético utilizada, se obtiene una única banda en la región de carbonilos, sobre 2060 cm^{-1} (figura 3.7) atribuida a la vibración de tensión de CO sobre Pt^0 [16]. La frecuencia de dicha banda es similar en todos los catalizadores, lo que nos demuestra que la interacción del monóxido de carbono con las partículas metálicas no se ve influenciada, al menos cualitativamente, por la presencia de este agente dispersante. Durante el proceso de adsorción de CO se observa que la banda de carbonilos sufre un ligero desplazamiento hacia menores frecuencias, indicativo de una disminución de la densidad electrónica sobre las partículas de platino, a la vez que la banda se ensancha por la cola. Este desplazamiento hacia el rojo probablemente sea debido a que el aumento progresivo de carbono adsorbido en la superficie, el cual disminuye la densidad electrónica en los entornos de las partículas del metal, dé lugar a la aparición de nuevas especies de carbonilos, y esto provoca el desplazamiento.



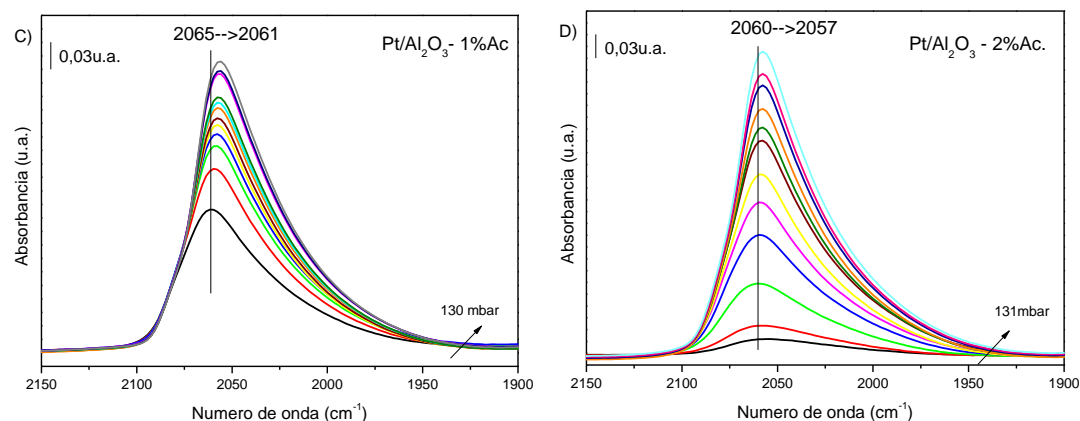


Figura 3.7. Evolución de la región de carbonilos metálicos del espectro infrarrojo durante la adición de dosis sucesivas de CO a temperatura ambiente para los distintos catalizadores A) Pt/Al₂O₃-0Ac, B) Pt/Al₂O₃-0,5Ac, C) Pt/Al₂O₃-1Ac y D) Pt/Al₂O₃-2Ac.

Como se ha comentado anteriormente, ya durante el proceso de activación de los catalizadores en atmósfera de hidrógeno se observa la aparición de bandas en la región de carbonilos metálicos (sobre 1987 cm⁻¹), pero la frecuencia de aquellas bandas es bastante inferior a las bandas que se obtienen por la adición de CO para caracterizar la superficie. Aun tratándose en todos los casos de carbonilos sobre platino en estado de oxidación 0 (por encontrarse las frecuencias de vibración por debajo de 2100 cm⁻¹ [18]), la diferencias en dichas frecuencias de vibración son indicativas de cambios en la densidad electrónica sobre el metal, de manera que a menor frecuencia mayor densidad electrónica sobre el Pt, lo cual se traduce en un aumento de la retrodonación del mismo hacia el orbital antienlazante del CO y por consiguiente en un debilitamiento del enlace C-O.

Para el explicar el aumento de la frecuencia de vibración de los carbonilos obtenidos tras la adición de CO, consecuencia de la disminución de la densidad electrónica sobre las partículas metálicas, debemos tener en cuenta la disociación de las moléculas de CO favorecida sobre el platino [14] originando especies "C" y "O" que provocarán la modificación de dicha densidad electrónica.

A la vista de los espectros, en principio parece que no habría influencia respecto del uso o no de ácido acético como agente dispersante, ni de la cantidad utilizada del mismo, en lo que a la adsorción del monóxido de carbono sobre el metal se refiere. Por ello se realizó un análisis semicuantitativo midiendo la evolución del área de la región espectral entre 2150 y 1900 cm^{-1} , y se ha representado en la figura 3.8. Claramente un porcentaje del 2% resulta contraproducente para la formación de los carbonilos de platino. Respecto a los otros casos la diferencia es menos notoria, aunque podemos considerar que el porcentaje óptimo de acético es 1%, donde la cantidad de carbonilos producida es equivalente a la producida en ausencia de ácido acético.

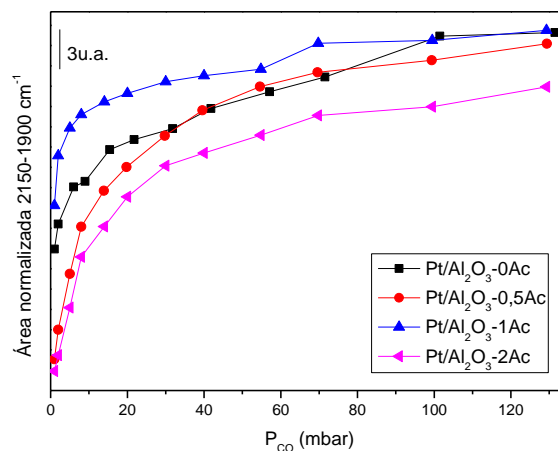


Figura 3.8. Representación de la evolución del área (2150-1900 cm^{-1}) que comprende la banda de carbonilos sobre platino en los distintos catalizadores Pt/Al₂O₃ (sin acético, 0,5, 1 y 2%).

Por otro lado, el análisis de la región por debajo de 1900 cm^{-1} nos muestra el crecimiento de bandas en torno a 1655, 1435 y 1226 cm^{-1} , que junto con la banda a 3624 cm^{-1} (no mostrada), han sido atribuidas anteriormente a bicarbonatos tipo B1 [19,20], incluso en el catalizador en el que no se ha utilizado ácido acético en la síntesis (figura 3.9). A lo largo de este manuscrito ya se ha explicado que la formación de estas especies carbonáceas procede de la interacción de los grupos OH de la alúmina con moléculas de CO₂, y que dicho CO₂ se produce a partir de CO por la reacción de Boudouard [21,22]. En la

región de interacciones O-H se detecta la desaparición de bandas a 3765 , 3740 y 3670 cm^{-1} , estas dos última relacionadas anteriormente con la producción de bicarbonatos. El aumento de la banda a 1655 cm^{-1} está también relacionado con la producción de agua, corroborado por el crecimiento de la región de hidroxilos asociados (no mostrado).

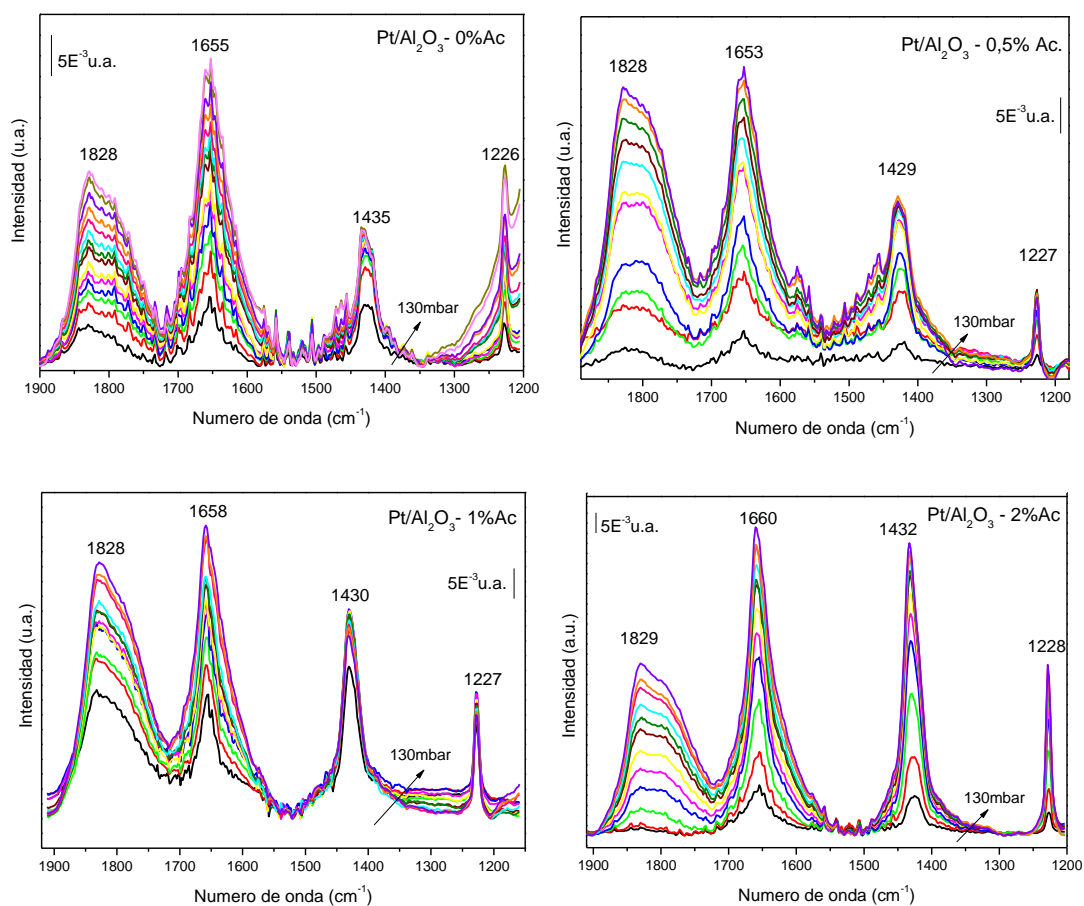


Figura 3.9. Evolución de la región del espectro infrarrojo por debajo de 1900 cm^{-1} durante la adición de dosis sucesivas de CO a temperatura ambiente para los distintos catalizadores Pt/Al₂O₃ (sin acético, 0.5, 1 y 2%).

Finalmente nos queda por atribuir la banda ancha que se obtiene en todos los casos sobre 1830 cm^{-1} es atribuida en la bibliografía a la formación de carbonilos puente entre dos partículas de platino [16,23]. Como se observa, la formación de estos carbonilos está más favorecida a concentraciones de ácido acético intermedias (CH_3COOH : Pt = 0'5 y 1), lo que denota que en su formación también influye el tamaño de partícula alcanzado haciendo uso de dicho agente dispersante.

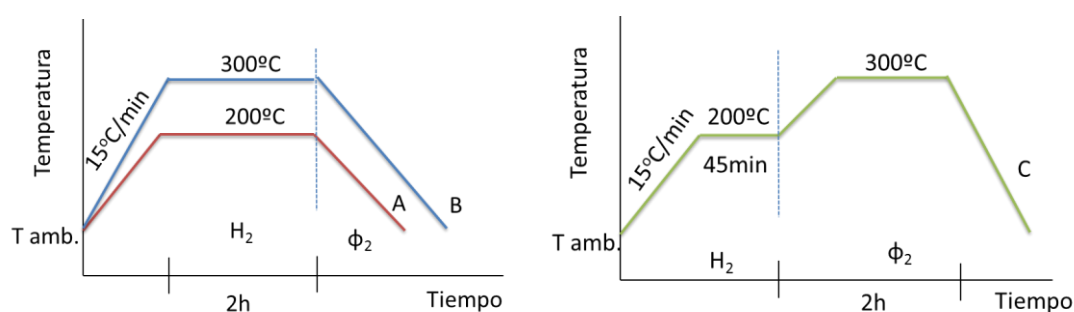
3.2. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE ACTIVACIÓN

Los catalizadores sólidos cuando se usan en reacción, necesitan ser activados previamente, siendo el tratamiento térmico en atmósfera reductora el más usual cuando se va a llevar a cabo posteriormente la reacción de PROX. El objetivo es asegurar que todo el componente metálico del catalizador se encuentre en estado de oxidación cero, la fase activa en la reacción.

Como se ha comentado anteriormente, este trabajo forma parte de una línea de investigación en la que se estudian catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Cu}/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para la oxidación preferencial de CO. En ensayos previos del grupo [5] sobre la actividad catalítica de estos catalizadores, se ha observado la fuerte influencia del método de activación empleado sobre los resultados de la misma, lo que sugiere que el estado de la superficie del sólido está fuertemente influenciado por las condiciones de dicho pretratamiento, hecho que ha motivado este estudio. Así pues, se escogieron tres métodos de activación (combinando distintas temperaturas, tiempos y combinando la atmósfera reductora con vacío), que se describen a continuación (esquema 1), y se procedió a analizar el estado de la superficie después de tratar el sólido con cada uno de ellos.

- **Método A:** reducción en hidrógeno a 200°C durante 1h; y posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente en vacío secundario (10^{-6} Pa).

- **Método B:** reducción en hidrógeno a 300°C durante 1h; y posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente en vacío secundario (10^{-6} Pa).
- **Método C:** reducción en hidrógeno a 200°C durante 45 min; subida de la temperatura a 300°C en vacío secundario donde se mantiene 1 h; y finalmente enfriamiento hasta temperatura ambiente en vacío secundario.



Esquema 3.1. Diferentes tratamientos térmicos de activación estudiados.

Los estudios para determinar la influencia del método de activación sobre el estado de la superficie catalítica se han llevado a cabo tanto sobre los catalizadores monometálicos de Pt/Al₂O₃-1Ac y Cu/Al₂O₃-1Ac, como sobre el catalizador bimetálico Cu/Pt/Al₂O₃-1Ac, y se describen en los apartados siguientes. En primer lugar se procede a analizar el estado de la superficie catalítica tras cada uno de los métodos de activación anteriores y posteriormente se intenta determinar la repercusión que dicho estado conlleva en la adsorción de monóxido de carbono sobre la superficie.

3.2.1. Catalizador Pt/Al₂O₃-1Ac

El catalizador monometálico de platino fue sometido a los tres procesos de activación descritos anteriormente, y a continuación fue enfriado a temperatura ambiente. En la figura 3.11.A se han representado, en la misma escala, los espectros obtenidos para la superficie en cada caso. A simple vista podemos observar claramente como el proceso de activación reductiva tiene una fuerte influencia en el estado final de la superficie catalítica.

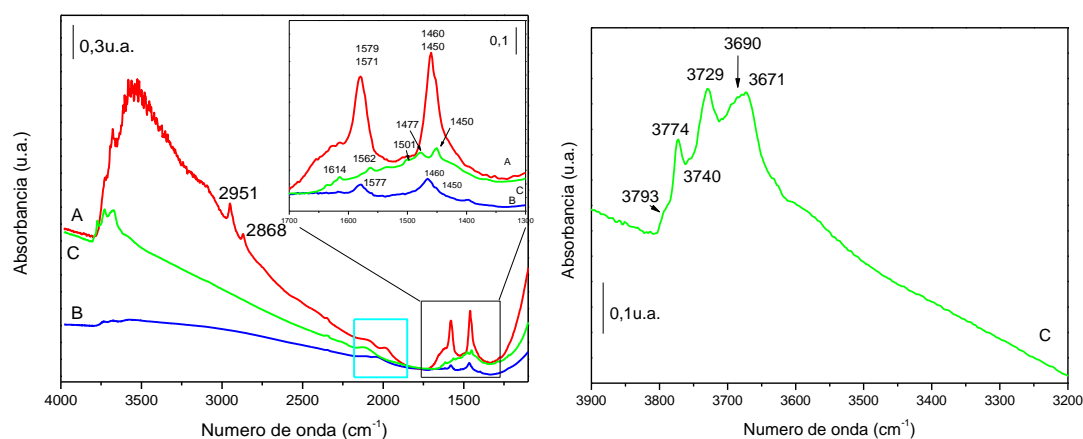


Figura 3.11. A) Espectros de la superficie del catalizador Pt/Al₂O₃-1Ac tras ser sometido a tres procesos distintos de activación en atmósfera de H₂. Método A (rojo): activación en atmósfera de H₂ a 200°C, 1h; método B (azul) activación en atmósfera de H₂ a 300°C, 1h; método C (verde): activación en atmósfera de H₂ a 200°C, 45min y posteriormente se sube a 300°C, 1h en vacío secundario. B) Ampliación de la región espectral por encima de 3200 cm⁻¹ del catalizador Pt/Al₂O₃-1Ac tras ser sometido al método C.

Lo primero que se puede distinguir en el espectro del método A (rojo), es una importante región de grupos hidroxilos asociados por encima de 3000 cm⁻¹, indicativo de que aún permanece agua fisisorbida en la superficie tras una hora a 200°C. Claramente esta

región prácticamente desaparece tras aplicar los otros dos métodos de reducción más severos, lo cual nos permite distinguir determinadas bandas de vibración de tensión O-H atribuidas a los grupos hidroxilos de la alúmina. En el método C (figura 11B) se distinguen más claramente estas frecuencias de grupos OH a 3793, 3774, 3740, 3729, 3695, 3686 y 3671 cm^{-1} principalmente; algunas de estas bandas se encuentran igualmente en el método B. Según la atribución del modelo de Knözinger (descrito en detalle en el capítulo de “Introducción general”) el hidroxilo que aparece a mayor frecuencia (3793 cm^{-1}) es tipo Ib, sobre un átomo de aluminio con coordinación octaédrica; a 3770 cm^{-1} aparecen los OH tipo Ia, sobre un aluminio tetraédrico; a más bajas frecuencias se encuentran los hidroxilos puentes: a 3745 cm^{-1} son los OH tipo Ib, puente entre dos Al_{Oh} , y 3730 cm^{-1} OH tipo IIa, puente entre un Al_{Td} y un Al_{Oh} , y finalmente si aparecen hidroxilo sobre 3700 cm^{-1} son atribuidos a hidroxilos puente entre tres átomos Al_{Oh} (tipo III). Más adelante veremos la participación, o no, de estos hidroxilos en las especies que se formarán en superficie en los procesos de adsorción.

Además, tras el tratamiento del catalizador por el método A, se pueden observar dos pares de bandas muy intensas a 1579/1571 y 1460/1450 cm^{-1} , que se deben a vibraciones de tensión asimétrica y simétrica $\nu(\text{COO}^-)$ de especies acetatos con distinta simetría [15]. La presencia de estas bandas es indicativo de restos orgánicos procedentes de la síntesis. Hecho que es corroborado además por el conjunto de bandas que se distinguen en la región por debajo de los 3000 cm^{-1} (bandas a 2961, 2952, 2932 y 2868 cm^{-1}), atribuidas a vibraciones de tensión C-H [24]. Estas últimas bandas debidas a $\nu(\text{CH})$ no están en los espectros cuando el sólido se trata a una mayor temperatura de reducción (métodos B o C). Mientras que las bandas atribuidas a especies acetatos disminuyen considerablemente en intensidad llegando algunas a desaparecer (ver recuadro ampliado de la figura 11A). El hecho de que las bandas debidas a las vibraciones de tensión carbono-hidrógeno no se aprecien tras aplicar los métodos B y C, y si lo hacen las bandas debidas a las vibraciones de tensión del grupo acetato, es simplemente debido a la sensibilidad de cada uno de los grupos a la excitación del haz infrarrojo.

En orden de determinar semicuantitativamente el porcentaje de eliminación de estas especies carbonáceas tras la aplicación de cada uno de los métodos, se ha tomado la banda atribuida a la vibración asimétrica de los acetatos (1579 cm^{-1}) y se ha medido la altura de la misma antes y después de aplicar cada uno de los métodos de reducción. Los porcentajes se recogen en la tabla 3.1, y como podemos observar hay un aumento gradual bastante significativo del porcentaje de eliminación de los acetatos ($10 < 57,8 < 79,5\%$) al aplicar condiciones más severas en el proceso de activación ($A < B < C$).

Tabla 3.1. Porcentaje de reducción de la banda a 1579 cm^{-1} atribuida a la vibración de tensión asimétrica $\text{U}_{\text{COO-}}$ de los acetatos. Catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1Ac}$.

MÉTODO ACTIVACIÓN	% REDUCCIÓN ALTURA DE BANDA
A	10,5
B	57,8
C	79,5

La producción de CO y CO_2 la corroboramos a través de las bandas en la fase gas a 2143 y 2350 cm^{-1} respectivamente [25], al igual que el metano que se caracteriza por la banda de vibración de tensión $\text{U}_{\text{C-H}}$ a 3016 cm^{-1} [17], también en la fase gas. Todos ellos son productos de descomposición del ácido acético [3] como se ha indicado al inicio de este capítulo. La formación de agua, otro de los productos de descomposición, se identificaría por el crecimiento de la banda sobre 1654 cm^{-1} característica de la vibración de flexión $\delta_{\text{O-H}}$ y por la región de grupos hidroxilos asociados por encima de 3000 cm^{-1} [6,7], pero hay que tener en cuenta que estamos bajo un tratamiento térmico y esto hará posiblemente que el agua producida por la descomposición de los acetatos no se adhiera a la superficie y por ello no la detectamos por espectroscopía infrarroja. Finalmente, el carbono residual que se produce

tampoco es detectable a través de esta técnica, aunque como veremos un poco más adelante, si observaremos efectos de su presencia.

Si observamos la región comprendida entre $2100\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ (se ha recuadrado en azul en la figura 3.11.A) se distinguen dos bandas anchas y muy débiles, debidas a la adsorción de CO sobre partículas de Pt. En una atmósfera de hidrógeno no tiene sentido encontrar evidencias de la adsorción de monóxido de carbono, pero como se acaba de indicar, dicho CO procede de la descomposición térmica [3] o de la reducción por H_2 de los restos orgánicos inicialmente presentes en la muestra, en consonancia con lo establecido por otros autores anteriormente [26]. Tras un estudio minucioso de los espectros, se puede observar que la frecuencia de este par de bandas se desplaza hacia mayores frecuencias cuanto más agresivo es el método de reducción empleado, siendo las frecuencias aproximadas 2082 y 1979 cm^{-1} en el método A, 2104 y 2049 cm^{-1} en el método B y 2228 y 2113 cm^{-1} en el método C. Acorde a la literatura [16] las frecuencias de estas bandas nos indican que el platino se encuentra totalmente reducido en el método A ($U_{\text{CO}} < 2100\text{ cm}^{-1}$), mientras que en el método B sólo una parte de este platino se encuentra reducido, y encontrándose completamente oxidado en el método C. El cambio de frecuencias de estas bandas nos indica que cuanto más agresivo es el método de reducción empleado ($C > B > A$) menor es la densidad electrónica sobre las partículas metálicas y por tanto menor es la retrodonación desde el Pt hacia el orbital antienlazante del CO (lo que desplaza las bandas hacia mayores frecuencias).

Sin embargo, los hechos observados son en principio contradictorios a lo que cabría esperar, ya que una alta temperatura de reducción debería generar sitios superficiales con una mayor densidad electrónica. La explicación a esto podría estar en la presencia de restos carbonáceos procedentes de la síntesis y por la disociación de las moléculas de CO sobre las partículas de platino. Si tratamos a la temperatura más baja (200°C) hemos visto que quedan restos carbonáceos, que interaccionan con el metal. Al ser el carbono (C) un reductor, induce la presencia de sitios metálicos con una mayor densidad electrónica. Por el contrario, cuando tratamos a una temperatura más alta, las especies "C" se eliminan en mayor medida y por lo tanto, la densidad electrónica sobre los sitios superficiales es más baja (mayor frecuencia).

3.2.2. Catalizador Cu/Al₂O₃-1Ac

Un análisis similar al descrito anteriormente se ha realizado sobre el catalizador monometálico de cobre. En la figura 3.12 se recogen los espectros obtenidos (en la misma escala) tras la activación de dicho catalizador por los tres métodos estudiados. La primera diferencia que encontramos respecto al catalizador monometálico de platino es que en esta ocasión no se observan bandas debidas a la formación de carbonilo sobre el Cu. Esto no quiere decir que el CO no se forme durante la descomposición de los restos orgánicos de la síntesis, sino que su adsorción sobre el cobre no está favorecida en un ambiente reductor como en que nos encontramos en el proceso de activación.

Nuevamente comprobamos que el método A resulta insuficiente para la completa eliminación de los compuestos orgánicos procedentes de la síntesis, observándose pares de bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los acetatos a 1577/1560 y 1465/1458 cm⁻¹ [15]. Tras aplicar los métodos B y C éstas no se observan. E igualmente ocurre con la región por encima de 3000 cm⁻¹, donde la presencia de cierta cantidad de agua fisisorbida dificulta la distinción de los grupos hidroxilos de la alúmina, que sí pueden distinguir en los métodos B y C, con grupos OH sobre 3734, 3690, 3677 y 3566 cm⁻¹ principalmente.

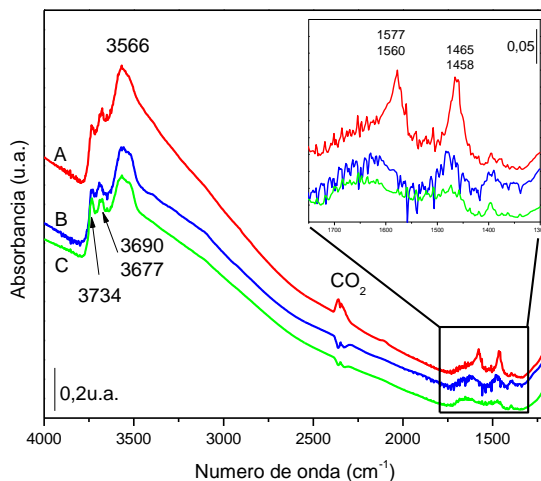


Figura 3.12. Espectros de la superficie del catalizador Cu/Al₂O₃-1Ac tras ser sometido a tres procesos distintos de activación en atmósfera de H₂. Método A (rojo): activación en atmósfera de H₂ a 200°C, 1h; método B (azul) activación en atmósfera de H₂ a 300°C, 1h; método C (verde): activación en atmósfera de H₂ a 200°C, 45min y posteriormente se sube a 300°C, 1h en vacío secundario.

El porcentaje de eliminación de los restos de síntesis (determinado a partir de la variación de la altura de la banda sobre 1577 cm⁻¹ antes y después de aplicar cada uno de los métodos de activación) muestra que tras los métodos B y C la eliminación es del 100%, mientras que tras el método A es sólo del 69%. Si comparamos estos datos con los mostrados en la Tabla 3.1 para el catalizador monometálico de platino, podemos intuir que la presencia de cobre favorece de alguna forma una mayor eliminación de los restos carbonáceos. Muy probablemente sea debido a la cantidad de carga metálica utilizada en cada una de las síntesis, un 8% en los catalizadores de cobre y un 2% en los de platino.

Igualmente se detecta en la fase gas la formación de CO, CO₂ [25] y CH₄ [17].

Tabla 3.2. Porcentaje de reducción de la banda a 1577 cm^{-1} atribuida a la vibración de tensión asimétrica U_{COO} de los acetatos. Catalizador monometálico $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1Ac}$.

MÉTODO ACTIVACIÓN	% REDUCCIÓN ALTURA DE BANDA
A	69
B	100
C	100

3.2.3. Catalizador $\text{Cu}/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1Ac}$

El catalizador bimetálico $\text{Cu}/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue sometido a los tres procesos de reducción descritos inicialmente, tomándose un espectro de la superficie tras enfriar a temperatura ambiente, lo cuales se han representado en la misma escala en la figura 3.13.

A la vista de los espectros mostrados en la figura 3.13 podemos establecer los mismos patrones de comportamiento que para los catalizadores monometálicos; resultando el método A el menos agresivo de todos y como consecuencia se observa una región ancha en la zona entre $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ debida al agua adsorbida en la superficie, así como bandas atribuidas a la presencia de carboxilatos. Si observamos detalladamente el espectro correspondiente al método A (en rojo en la figura 3.13), en esta ocasión distinguimos dos pares de bandas de acetatos a $1609/1580$ y $1489/1447\text{ cm}^{-1}$ [15]. La intensidad de todas estas bandas es bastante menor cuando el sólido se ha activado siguiendo el método B y están ausentes tras una activación siguiendo el método C, indicando una completa eliminación de los restos orgánicos de la síntesis. Además podemos observar una banda a 1988 cm^{-1} bastante más intensa que en el catalizador monometálico, atribuida igualmente a la adsorción de CO sobre platino, procedente de la descomposición del material orgánico utilizado en la síntesis [27]. Esta banda se desplaza hacia mayores frecuencias conforme

aumenta la agresividad del método (2009 cm^{-1} en método B y 2025 cm^{-1} en método C), la misma tendencia que hemos observamos anteriormente sobre el catalizador monometálico de Pt. Pero las frecuencias de estas bandas no son coincidentes, están desplazadas hacia el rojo respecto al catalizador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, indicando una mayor densidad electrónica sobre el platino. Además, mientras que sobre el catalizador monometálico de Pt se observaban dos bandas, en el catalizador bimetálico aparece una única banda, efecto que debe ser atribuido a la presencia del cobre.

No se observan bandas correspondientes a la formación de carbonilos sobre el cobre, al igual que no se han observado sobre el catalizador monometálico de Cu.

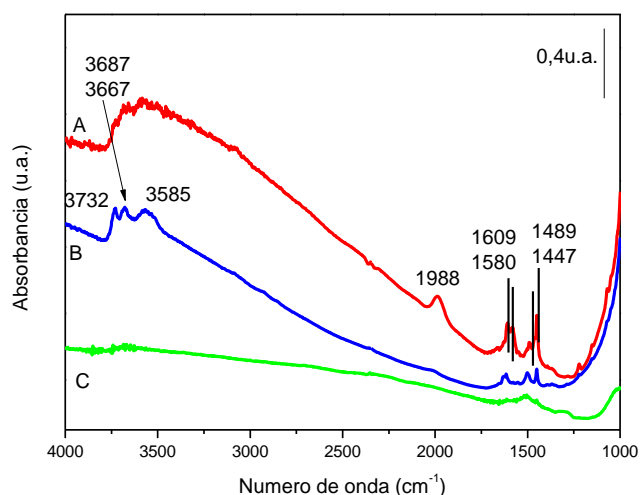


Figura 3.13. Espectros de la superficie del catalizador $\text{Cu/Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-1Ac}$ tras ser sometido a tres procesos distintos de activación en atmósfera de H_2 . Método A (rojo): activación en atmósfera de H_2 a 200°C , 1h; método B (azul) activación en atmósfera de H_2 a 300°C , 1h; método C (verde): activación en atmósfera de H_2 a 200°C , 45min y posteriormente se sube a 300°C , 1h en vacío secundario.

La cantidad de agua adsorbida en el espectro del método A impide la detección de los grupos hidroxilos, que sí se distinguen en los espectros tras aplicar los métodos B y C. Destacan bandas a 3732 , 3687 , 3667 y 3585 cm^{-1} principalmente, correspondientes a los grupos hidroxilos de la alúmina.

En este caso no es posible un análisis semicuantitativo del porcentaje de eliminación de los restos orgánicos procedentes de la síntesis por cada uno de los métodos, ya que el perfil de los espectros antes de activar impide una correcta distinción de las bandas, y por tanto la medida de la altura de las mismas. Únicamente, la ausencia de bandas tras activar por el método C nos permite establecer que en este caso la eliminación es del 100%.

3.3. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE REDUCCIÓN SOBRE LA ADSORCIÓN DE CO

Una vez se ha establecido que efectivamente el método de reducción al que es sometido el catalizador tiene una fuerte influencia en el estado final de la superficie, es necesario estudiar a continuación qué efectos tiene este hecho en la actividad catalítica. Para ello se ha recurrido a un estudio por espectroscopía infrarroja de la superficie de dichos catalizadores tras cada uno de los procesos de activación anteriores, utilizando nuevamente el CO como molécula sonda. De esta forma podremos establecer qué efectos tiene la presencia de estos restos orgánicos (procedentes de la síntesis de los catalizadores) sobre los sitios activos.

Los experimentos de adsorción de CO se han realizado tanto sobre los catalizadores monometálicos de Pt y Cu, como sobre el bimetálico Cu/Pt.

3.3.1. Catalizador Pt/Al₂O₃-1Ac

La adición de dosis sucesivas de monóxido de carbono a temperatura ambiente produce en los tres casos una banda intensa y aguda de adsorción lineal de CO en la región de los carbonilos metálicos, pero encontramos algunas diferencias dependiendo del método de activación empleado previamente. La adsorción sobre la superficie A da lugar a una banda a

2033 cm^{-1} (figura 3.14.A), que aumenta progresivamente en intensidad al crecer la presión de CO en el interior de la celda. Como ya se ha indicado anteriormente, P. Bazin y col.[16] establecen una barrera a 2100 cm^{-1} para la frecuencia de vibración $\nu(\text{C-O})$, de manera que por debajo de este valor se atribuye a la adsorción sobre Pt totalmente reducido y por encima del mismo a CO adsorbido sobre platino oxidado. Por lo tanto, en nuestro caso podemos decir que la reducción del Pt en hidrógeno a 200°C es completa, y que tras este tratamiento todo el metal está como Pt^0 . A medida que aumentamos la cantidad de CO introducida en la celda, se observa un ligero desplazamiento de la banda hacia mayores frecuencias. Este fenómeno ha sido observado anteriormente en bibliografía y es atribuido al acoplamiento de los momentos dipolares entre las moléculas de CO adsorbidas sobre centros metálicos próximos entre sí [16].

Por otro lado, la adsorción de CO sobre la superficie del método de activación B produce una banda con frecuencia de vibración de CO en torno a 2060 cm^{-1} , mientras que en la adsorción sobre una superficie sometida al método C la frecuencia de vibración de esta banda aparece a 2083 cm^{-1} (figuras 3.14. B y C respectivamente). En los tres casos podemos afirmar que se trata de Pt (0) por encontrarse por debajo de 2100 cm^{-1} . Este desplazamiento de la frecuencia de vibración de la banda de carbonilo sobre platino hacia mayores frecuencias es indicativo de cambios en la superficie del catalizador, cambios que han sido provocados por los distintos métodos de reducción llevados a cabo. Concretamente, un desplazamiento de la banda hacia mayores frecuencias de vibración es indicativo de un descenso de la densidad electrónica sobre el metal, que conlleva una menor retrodonación hacia el orbital antienlazante del CO, lo cual hace que la estabilidad de este aumente.

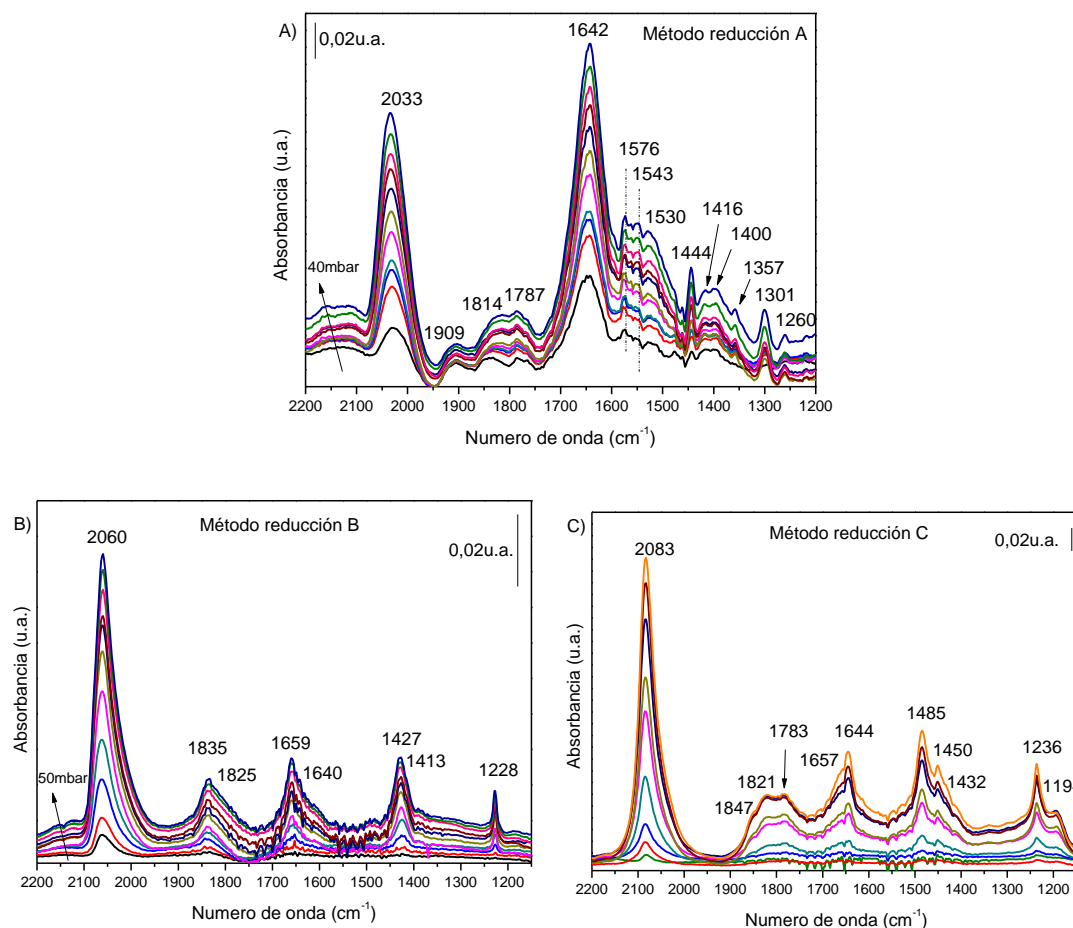


Figura 3.14. Evolución de los espectros (región entre 2200-1150 cm^{-1}), de la superficie del catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1Ac}$ sometido a los distintos procesos de activación (A, B y C respectivamente), tras la adición de dosis sucesivas de CO a temperatura ambiente.

Pero además de estas bandas principales, en los tres casos se observan bandas a más bajas frecuencias, correspondientes a carbonilos puente sobre el platino [16,23]. En el método A se observa un conjunto de bandas débiles sobre 1909, 1814 y 1787 cm^{-1} , en B las frecuencias están sobre 1835-1825 cm^{-1} y en C sobre 1847, 1821 y 1783 cm^{-1} . Las diferencias en las frecuencias de vibración en cada caso pueden ser atribuidas a diferencias en las densidades electrónicas en el entorno químico de las partículas de platino.

Al igual que en la etapa de activación, observamos el mismo desplazamiento en las frecuencias de vibración de los carbonilos formados a medida que aumenta la agresividad del método de reducción empleado ($C > B > A$), indicativo de una menor densidad electrónica sobre el metal. Todo ello consecuencia de la presencia de carbono en la superficie catalítica. Pero las frecuencias de las bandas obtenidas tras la adsorción del CO no son coincidentes con las frecuencias de las pequeñas bandas de carbonilos que observábamos tras la activación. Mientras que anteriormente se observaban dos bandas muy débiles, ahora se obtiene una banda principal correspondiente a carbonilos lineales sobre Pt y un conjunto de bandas muy poco intensas atribuidas a la formación de carbonilos puente. En términos generales podemos decir que hay una disminución de las frecuencias de las bandas en la etapa de adsorción respecto a las frecuencias observadas tras la activación, y esto se cumple en los tres casos. El análisis de la región por debajo de 1800 cm^{-1} también nos indica diferencias sustanciales en cuanto a la presencia de especies secundarias. Mientras que en el espectro A permanecen el par de bandas a $1578/1571$ y $1460/1450\text{ cm}^{-1}$ atribuidas anteriormente a los acetatos [15]; en los espectros en B y C se observa la desaparición de dichas bandas y la aparición de otras nuevas, indicativo de la formación de nuevas especies carbonáceas. Concretamente se corresponden con la producción de bicarbonatos, pero mientras que en B sólo se produce el tipo B1 [22,28] (1659 , 1430 y 1228 cm^{-1}) en C se producen además de B1 los B2, caracterizados estos últimos por la banda a 1480 cm^{-1} para la vibración simétrica del grupo COO^- [29]. Como ya se explicó en el primer bloque de este manuscrito, los bicarbonatos son especies que se forman por la interacción de dióxido de carbono con los grupos hidroxilos de la alúmina [19,20,29]; previamente, dicho CO_2 se ha formado por dismutación del CO en la reacción de Boudouard [21,22]. Y es necesario la presencia de determinadas vacantes para que el CO_2 se adsorba y los bicarbonatos se produzcan. La enorme cantidad de agua producida durante el proceso de adsorción en el método A (banda 1642 cm^{-1} figura 3.14.A) impide la formación de estas especies carbonáceas porque el agua se adsorbe sobre dichas vacantes. Hecho que ya se observó en el bloque 1 sobre los catalizadores de rutenio para FT.

Además, recordar que para que se produzcan bicarbonatos tipo B2 son necesarios los hidroxilos a mayor frecuencia (tipo I_b), 3790 cm⁻¹. Si retrocedemos a la figura 3.11.B, donde se muestra la región de interacciones O-H después de la activación del catalizador monometálico de platino por el método C, podemos comprobar la presencia de una banda a 3793 cm⁻¹, la cual está ausente en la superficie tras aplicar los otros dos métodos de reducción.

3.3.2. Catalizador Cu/Al₂O₃-1Ac

Los espectros obtenidos tras la adsorción de CO sobre los catalizadores monometálicos de cobre, activados por los distintos métodos descritos, se muestran en la figura 3.15. En general podemos observar que las frecuencias de vibración de los carbonilos sobre Cu son más elevadas que las de Pt, lo cual nos facilitará previsiblemente la distinción de los mismos en los catalizadores bimetálicos. Si observamos la región de carbonilos (región entre 2150-2050 cm⁻¹) encontramos ya diferencias en la forma de las mismas, de manera que tras el método A y B se observa una única banda, más o menos ancha, aunque con varias contribuciones al aplicar la herramienta de la derivada segunda, mientras que tras el método de reducción C (más agresivo) se pueden distinguir dos bandas superpuestas de CO sobre Cu.

Dandekar y col. [30] estudiaron la adsorción de CO sobre un catalizador Cu/SiO₂ y dan una idea general sobre el rango de frecuencias en el que se observan los carbonilos de cobre en diferentes estados de oxidación. Así, el CO adsorbido sobre sitios Cu²⁺ se observa a más de 2140 cm⁻¹, sobre cobre metálico a frecuencias menores de 2110 cm⁻¹ y sobre Cu⁺ a frecuencias comprendidas entre 2110 y 2135 cm⁻¹. Las frecuencias que obtenemos en los tres casos son similares, una contribución sobre 2016-2011 cm⁻¹ y una segunda contribución sobre 2094-2092 cm⁻¹. Esta segunda frecuencia se corresponde claramente con carbonilos sobre Cu⁰, mientras que la primera banda parece indicar la presencia de Cu⁺, aunque se encuentra justo en el límite de distinción entre Cu⁺ y Cu⁰, sobretodo en los métodos A y B.

No se detecta la formación de especies secundarias en ninguno de los casos. Únicamente se observa la banda de flexión de OH sobre 1650 cm^{-1} .

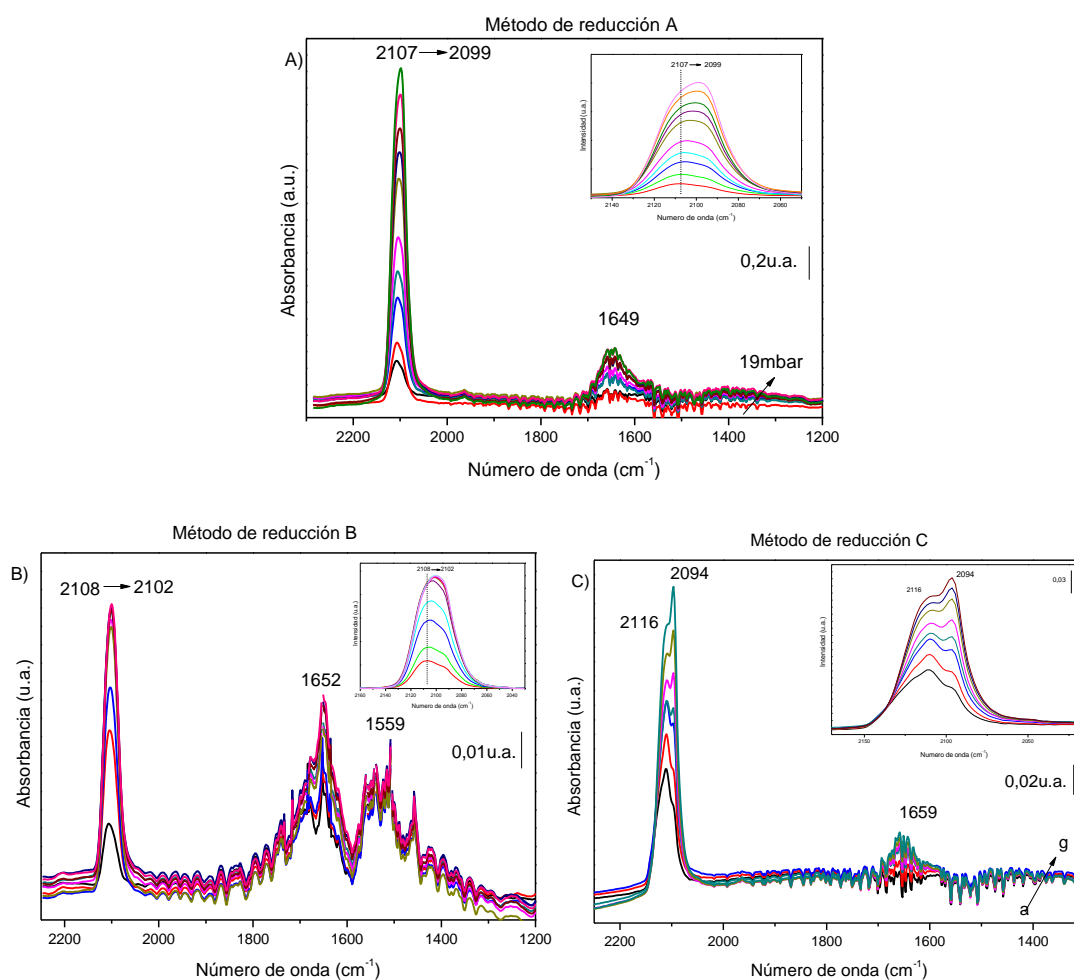


Figura 3.15. Evolución de los espectros, de la superficie del catalizador $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1Ac}$ sometido a los distintos procesos de activación (A, B y C respectivamente), tras la adición de dosis sucesivas de CO a temperatura ambiente.

3.3.3. Catalizador Cu/Pt/Al₂O₃-1Ac

Si realizamos equivalentes experimentos de adsorción de dosis sucesivas de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador bimetálico Cu/Pt obtenemos la evolución de los espectros de superficie que se muestran en la figura 3.16 para cada uno de los métodos de activación con hidrógeno.

Tras la adsorción de CO en el método A se observan bandas en la región 2200-1900 cm⁻¹ de carbonilos metálicos a 2117, 2092, 2044 y 1950 cm⁻¹. Teniendo en cuenta la bibliografía [30], podemos suponer que las bandas a mayor frecuencia 2117 y 2092 cm⁻¹ son debidas a carbonilos de cobre, Cu⁺ y Cu⁰, respectivamente; y las observadas a 2044 y 1950 cm⁻¹ a carbonilos sobre platino metálico, lineales y puente respectivamente [16,23]. La ausencia de bandas a más de 2140 cm⁻¹ permite descartar la presencia de Cu²⁺, al igual que nos ocurría anteriormente con el catalizador monometálico.

Las frecuencias obtenidas cuando el catalizador bimetálico es reducido por el método B son similares a las indicadas para el método A: 2170, 2113, 2094 y 1985 cm⁻¹ en la región de carbonilos, no encontrándose la banda sobre 2044 cm⁻¹ correspondiente a los carbonilos lineales sobre Pt. E igualmente ocurre tras aplicar el método C 2112, 2096, 2050 y 1966 cm⁻¹. La atribución de las bandas es la misma que la que se ha realizado sobre el método A. La banda a 2170 cm⁻¹ tras la reducción por el método A, es característica de la existencia de Cu²⁺. Como puede verse en la figura 3.16B, la intensidad de esta banda es muy débil, lo que indica su baja concentración. La presencia de cierta cantidad de cobre completamente oxidado puede justificarse por la mayor cantidad de agua (banda 1660 cm⁻¹) producida en este caso.

Si comparamos las frecuencias obtenidas en cada caso observamos que las bandas correspondientes a los carbonilos de cobre (ya sea Cu⁺ o Cu⁰) no se ven afectadas por el método de activación que se haya llevado a cabo anteriormente, y además son coincidentes con las frecuencias obtenidas en el caso del catalizador monometálico de cobre. Lo que sí varía es la intensidad relativa entre ambas bandas, consecuencia de una variación de la

concentración de cada tipo de especies. Por tanto, podemos deducir que la presencia de ese “C” adsorbido en la superficie del sólido no afecta a la densidad electrónica sobre el cobre. No ocurre igual con los carbonilos de platino, entre los que sí observamos modificaciones de las frecuencias de las bandas correspondientes en función del proceso de reducción empleado, y además también hay diferencias respecto al catalizador monometálico.

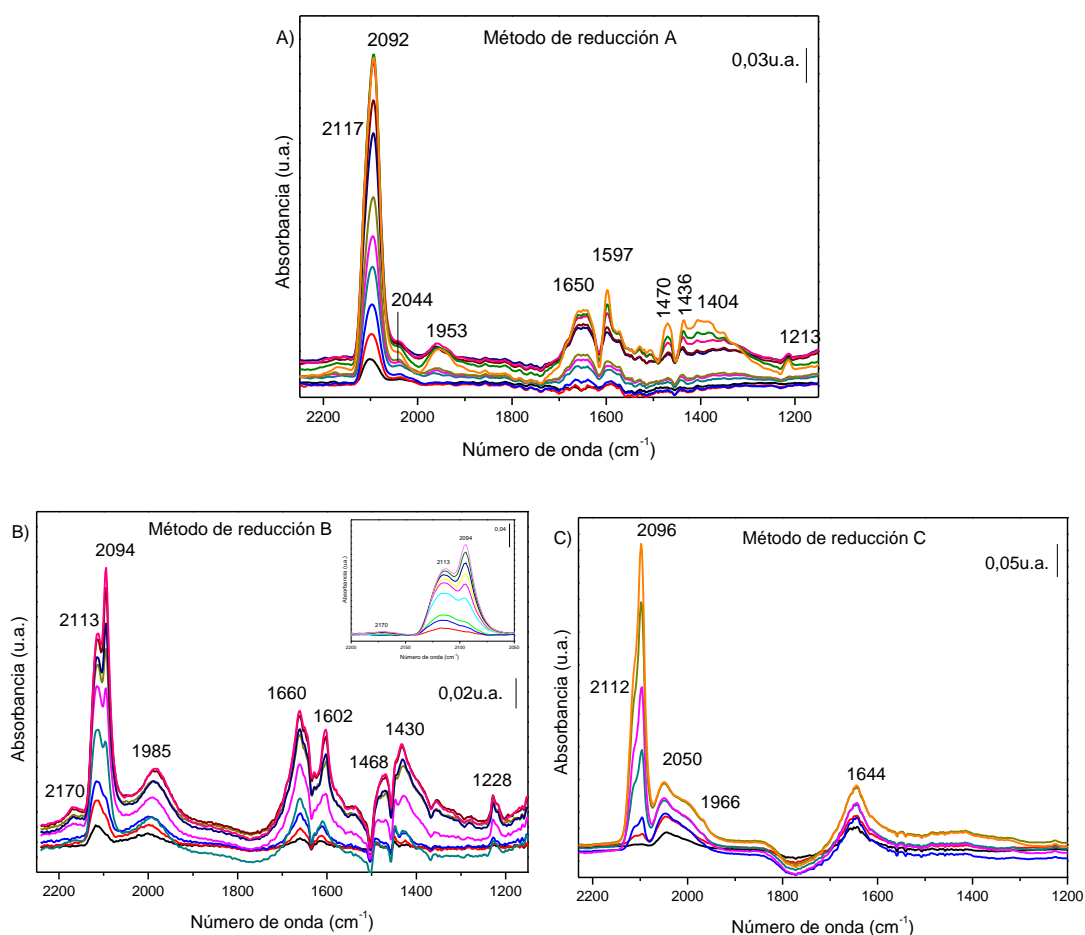
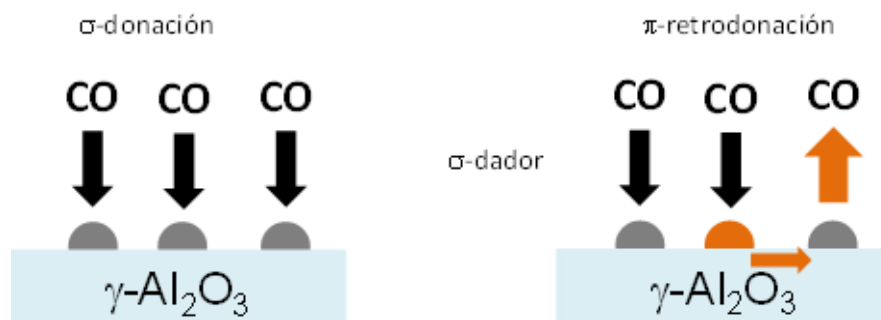


Figura 3.16. Evolución de los espectros (región entre 2200-1950 cm^{-1}) de la superficie del catalizador Cu/Pt/ Al_2O_3 sometido a los distintos procesos de activación (A, B y C respectivamente), tras la adición de dosis sucesivas de CO a temperatura ambiente.

Komatsu y colaboradores [32] estudian las superficies de catalizadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mediante la adsorción de CO y comparan los resultados con un catalizador bimetalico $\text{Cu}/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Estos autores observan que en el catalizador bimetalico hay un desplazamiento hacia menores frecuencias de la banda del CO adsorbido sobre Pt y hacia mayores frecuencias de la banda de CO sobre Cu, respecto a las observadas en los catalizadores monometalicos. El desplazamiento de las bandas de carbonilos de platino hacia menores frecuencias sí es coincidente con nuestras observaciones, no así el desplazamiento de los carbonilos de cobre.

Estos autores explican estos desplazamientos de las frecuencias de vibración en base a las transferencias electrónicas que se producen entre ambos metales; en la adsorción de CO sobre el Cu se produce una transferencia electrónica desde la molécula sonda hacia el sitio metálico (enlace σ -dador), favoreciendo la transferencia electrónica desde el Cu hacia el Pt, que ve aumentada su capacidad de retrodonación hacia el CO (menores frecuencias). Este íntimo contacto entre el Pt y el Cu que permite la transferencia electrónica entre estos metales tiene como consecuencia una disminución de la densidad electrónica sobre los sitios Cu (mayor frecuencia de vibración del enlace C-O) y un aumento de la misma sobre el Pt (menor frecuencia). En el esquema 3.1 se ha representado el proceso. El hecho de que nosotros no observemos el desplazamiento hacia el azul de las frecuencias de vibración de los carbonilos formados sobre cobre puede ser debido a la carga metálica de ambos catalizadores. La relación molar Cu:Pt en el catalizador es 12:2, siendo la cantidad de cobre seis veces mayor, por lo que su efecto sobre el platino será más acusado y por ello vemos un importante desplazamiento de los carbonilos sobre platino, mientras que en sentido contrario el efecto será prácticamente despreciable.



Esquema 3.2. Esquema de la transferencia de densidad electrónica entre las distintas especies cuando se produce la adsorción de CO sobre un catalizador bimetalico Cu/Pt.

3.4. CONCLUSIONES GENERALES DEL CAPITULO

A la vista de todos los resultados expuestos en este capítulo se pueden extraer las siguientes conclusiones generales:

- L'utilisation de l'acide acétique dans la synthèse des catalyseurs de Pt/Al₂O₃ a des conséquences sur le phénomène d'adsorption ; bien qu'ils ne sont pas apprécié des influences sur la identité des espèces sur la surface (carbonyles linéal sur Pt(0), pont carbonyles et bicarbonates type B1), il y a une influence sur leur concentration. Il semble que, une relation A. Acétique :Pt=1 est la meilleur en fonction de la concentration des carbonyles sur la surface.
- C'est important et déterminant le traitement d'activation réalisé sur les catalyseurs, avant l'adsorption de CO. Pendant le même, en plus de la réduction de la phase métallique, a lieu la décomposition des espèces secondaires adsorbées dans la surface (d'eau et différents espèces carbonées). Si l'élimination de ces espèces est incomplète, aura conséquences sur l'adsorption du CO.
- Les études où on a été testé différentes méthodes de réduction sur les différents catalyseurs ont montré d'abord, que l'efficacité de la méthode dépend de la nature du métal impliqué. Alors, pour le catalyseur monométallique de Cu on a obtenu des

pourcentages d'élimination des déchets organiques plus hauts que pour le catalyseur de Pt. Pour le catalyseur bimétallique on a obtenu une situation entre les deux.

- L'incomplète décomposition des carbonates et acétates produit de carbone dans la surface, lequel monte la densité électronique sur les particules métalliques et, pourtant, la rétrodiffusion du métal jusqu'à l'orbital π^* de la molécule de CO. Évidemment, ce phénomène est plus important combien plus important est la concentration du C^* .
- L'adsorption du CO sur les catalyseurs de Pt est affecté par le méthode de activation antérieure. On détecte la formation des carbonyles sur Pt(0), mais avec différences dans les fréquences de vibrations, qu'on montre des différences dans la densité électronique de la surface. Nous attribuons ces différences à la quantité du C^* dans la surface, pas éliminé pendant la réduction. Il y a aussi influences dans la nature des espèces secondaires et son concentration. Bicarbonates B2 sont formés seulement après la méthode C de réduction, plus agressive, qui permet l'identification des OH à 3790 cm^{-1} , nécessaires pour leur formation.
- D'un autre côté, après l'adsorption du CO à température ambiante sur les catalyseurs de Cu, ne produit pas la formation des espèces secondaires, en aucun cas. La formation des carbonyles est aussi dépendent de la méthode de réduction précédent. On observe la présence de Cu^+ et Cu^0 dans les trois expériences, mais la relation des bandes associées change en fonction de l'agressivité de la méthode.
- Aussi sur le catalyseur bimétallique il y a de l'influence des conditions d'activation. On peut voir sur les fréquences de vibrations de l'adsorption du CO sur Cu et sur Pt, et aussi sur les espèces secondaires. Ils ne sont pas détecté sur la surface de la méthode C. En plus la concentration des carbonyles et espèces carbonées est affecté.
- Dans le catalyseur bimétallique on observe bandes de vibration associé à l'adsorption du CO sur cuivre et sur platine, mais, pendant les fréquences ne

changent pas pour les carbonyles sur cuivre respect le catalyseur monométallique, on observe une important variation pour les fréquences associé au platine. C'est conséquence de l'interaction entre les deux métaux. Il est observé seulement sur le Pt parce qu'il est en moins concentration et l'effet est plus intense.

3.5. BIBLIOGRAFÍA DEL CAPÍTULO 3

- [1] K.Y. Koo, U.H. Jung, W.L. Yoon, A highly dispersed Pt / g-Al₂O₃ catalyst prepared via deposition e precipitation method for preferential CO oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 5696–5703. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.01.128.
- [2] J. Zhao, P. Wang, W. Chen, R. Liu, X. Li, Q. Nie, Microwave synthesis and characterization of acetate-stabilized Pt nanoparticles supported on carbon for methanol electro-oxidation, *J. Power Sources*. 160 (2006) 563–569. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.01.025.
- [3] C.H. Bamford, M.J.S. Dewar, The Thermal Decomposition of acetic acid, *J. Chem. Soc.* (1949) 2877.
- [4] F. Zaera, A.J. Gellman, G.A. Somorjai, Surface Science Studies of Catalysis : Classification of Reactions, *Acc.Chem.Res.* 19 (1986) 24–31.
- [5] S. Palma del Valle, Producción de Hidrógeno a partir de metanol: Diseño, síntesis y caracterización de un catalizador de PROX, Universidad de Sevilla, 2014.
- [6] C. Morterra, C. Emanuel, G. Cerrato, G. Magnacca, Infrared study of some surface properties of boehmite (?-AlO₂H), *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 339. doi:10.1039/ft9928800339.
- [7] F. Solymosi, The bonding, structure and reactions of CO₂ adsorbed on clean and promoted metal surfaces, *J. Mol. Catal.* 65 (1991) 337–358. doi:10.1016/0304-5102(91)85070-I.
- [8] J.C. Lavalley, Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules, *Catal. Today*. 27 (1996) 377–401. doi:10.1016/0920-5861(95)00161-1.
- [9] H. Wijnja, C.P. Schulthess, ATR–FTIR and DRIFT spectroscopy of carbonate species at the

- aged γ -Al₂O₃/water interface, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 55 (1999) 861–872. doi:10.1016/S1386-1425(98)00236-4.
- [10] G. Longoni, P. Chini, Synthesis and chemical characterization of platinum carbonyl dianions [Pt₃(CO)₆]_n²⁻ (n = .apprx.10,6,5,4,3,2,1). A new series of inorganic oligomers, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7225–7231. doi:10.1021/ja00439a020.
- [11] L.H. Little, *Infrared Spectra of adsorbed Species*, 1966.
- [12] F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, D. Reid, R. Burch, On the reactivity of carbonate species on a Pt/CeO₂ catalyst under various reaction atmospheres: Application of the isotopic exchange technique, *Appl. Catal. A Gen.* 289 (2005) 104–112. doi:10.1016/j.apcata.2005.04.018.
- [13] D. Ferri, T. Bürgi, A. Baiker, Probing boundary sites on a Pt/Al₂O₃ model catalyst by CO₂ hydrogenation and in situ ATR-IR spectroscopy of catalytic solid–liquid interfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 2667–2672. doi:10.1039/b111498k.
- [14] M.Y. Smirnov, V.V. Gorodetskii, A.R. Cholach, D.Y. Zemlyanov, Hydrogenation of isolated atoms and small clusters of carbon on Pt(111) surface: HREELS/TDS studies, *Surf. Sci.* 311 (1994) 308–321. doi:10.1016/0039-6028(94)91421-4.
- [15] P. Rotzinger, J.M. Kesselman-truttmann, S.J. Hug, V. Shklover, M. Gra, Structure and Vibrational Spectrum of Formate and Acetate Adsorbed from Aqueous Solution onto the TiO₂ Rutile (110) Surface, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 5004–5017.
- [16] P. Bazin, O. Saur, J.C. Lavalley, M. Daturi, G. Blanchard, FT-IR study of CO adsorption on Pt/CeO₂: characterisation and structural rearrangement of small Pt particles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 187–194.
- [17] J.K. Wilmshurst, H.J. Bernstein, The infrared spectra of CH₄, CH₃D, CH₂D₂, CD₃H and CD₄, *Can. J. Chem.* 35 (1957) 226,235.
- [18] E. Ivanovas, M. Mihaylov, H. a. Aleksandrov, M. Daturi, F. Thibault-Starzyk, G.N. Vayssilov, et al., Unusual carbonyl-nitrosyl complexes of Rh₂⁺ in Rh-ZSM-5: A combined FTIR spectroscopy and computational study, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 10412–10418. doi:10.1021/jp067531f.
- [19] A. a. Davydov, A.T. Bell, An Infrared Study of NO and CO Adsorption on a Silica-Supported Ru Catalyst, *J. Catal.* 49 (1977) 332–344.
- [20] A.M. Turek, I.E. Wachs, E. DeCanio, Acidic properties of alumina-supported metal oxide catalysts: an infrared spectroscopy study, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5000–5007.

doi:10.1021/j100191a050.

- [21] G.G. Low, a T. Bell, Studies of CO desorption and reaction with H₂ on alumina supported Ru, *J. Catal.* 57 (1979) 397–405.
- [22] K. Bechoux, O. Marie, M. Daturi, G. Delahay, C. Petitto, S. Rousseau, et al., Infrared evidence of room temperature dissociative adsorption of carbon monoxide over Ag/Al₂O₃, *Catal. Today*. 197 (2012) 155–161. doi:10.1016/j.cattod.2012.07.033.
- [23] A. Rodriguez, C.M. Truong, D.W. Goodmanb, Infrared vibrational surfaces studies of CO adsorption on Cu / Pt (III) and CuPt (111), *J.Chem.Phys.* 96 (1992) 7814–7825.
- [24] J.M.G. Carballo, E. Finocchio, S. García-Rodríguez, M. Ojeda, J.L.G. Fierro, G. Busca, et al., Insights into the deactivation and reactivation of Ru/TiO₂ during Fischer–Tropsch synthesis, *Catal. Today*. 214 (2013) 2–11. doi:10.1016/j.cattod.2012.09.018.
- [25] R.A. Dalla-betta, M. Shelef, Heterogeneous Methanation : In Situ Infrared Spectroscopic, *J. Catal.* 48 (1977) 111–119.
- [26] W. Rachmady, M. a. Vannice, Acetic Acid Reduction by H₂ over Supported Pt Catalysts: A DRIFTS and TPD/TPR Study, *J. Catal.* 207 (2002) 317–330. doi:10.1006/jcat.2002.3556.
- [27] J.C. Serrano-Ruiz, G.W. Huber, M.A. Sánchez-Castillo, J.A. Dumesic, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, Effect of Sn addition to Pt/CeO₂–Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ catalysts: An XPS, ¹¹⁹Sn Mössbauer and microcalorimetry study, *J. Catal.* 241 (2006) 378–388. doi:10.1016/j.jcat.2006.05.005.
- [28] K. Föttinger, R. Schlögl, G. Rupprechter, The mechanism of carbonate formation on Pd-Al₂O₃ catalysts., *Chem. Commun. (Camb)*. 3 (2008) 320–322. doi:10.1039/b713161e.
- [29] C. Morterra, A. Zecchina, S. Coluccia, I.r.Spectroscopic Study of CO₂ Adsorption onto n-Al₂O₃, *J.Chem.soc. Faraday Trans.oc. Faraday Trans.* (1977) 1544–1560.
- [30] a Dandekar, M. a Vannice, Determination of the dispersion and surface oxidation states of supported Cu catalysts, *J. Catal.* 178 (1998) 621–639. doi:10.1006/jcat.1998.2190.
- [31] D. Kazachkin, Ensemble size effect in catalysis by platinum-copper silica supported bimetallic catalysts, University of Pittsburgh, 2006.
- [32] T. Komatsu, M. Takasaki, K. Ozawa, S. Furukawa, A. Muramatsu, PtCu intermetallic compound supported on alumina active for preferential oxidation of CO in hydrogen, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 10483–10491. doi:10.1021/jp4007729.

SUEÑO CUMPLIDO